COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 24 JUILLET 1899,

PRÉSIDENCE DE M. VAN TIEGHEM.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Secrétaire perpétuel** annonce à l'Académie que le Tome CXXVII des *Comptes rendus* (2ᵉ semestre 1898) est en distribution au Secrétariat.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Présence de l'iode en proportions notables dans tous les végétaux à chlorophylle de la classe des Algues et dans les Sulfuraires,* par M. **Armand Gautier.**

« L'air de la mer étant particulièrement riche en iode, exclusivement localisé dans les particules en suspension et de nature organique, j'ai pensé que cet élément était entraîné dans l'atmosphère à l'état d'Algues microscopiques ou de spores iodées issues des eaux de mer où l'on sait que foisonnent les Algues microscopiques très riches en cet élément. Mais

l'air des continents contenant aussi de l'iode sous la même forme, quoique en bien moindre proportion, je me suis demandé s'il est vrai, comme on le croit généralement, que l'iode n'existe que dans les Algues marines, et s'il ne pourrait se faire qu'il fût indispensable à la constitution de tous les végétaux de cette grande classe. On sait qu'elle se sépare de celle des Champignons par son mode de végétation et de reproduction, ainsi que par la présence de la chlorophylle, ou d'un pigment analogue, chez presque tous ses représentants. De là des caractères différenciels importants : grâce à leur pigment, les Algues peuvent décomposer l'acide carbonique et se développer sans l'aide d'aucune matière organique préexistante; en revanche, elles ont besoin de l'excitation lumineuse. Les Champignons, au contraire, ne peuvent se nourrir que d'une matière organique toute formée qu'ils détruisent pour fonctionner, mais la lumière ne leur est pas nécessaire. A la limite de ces deux classes, tantôt unies aux Algues par les botanistes, tantôt séparées d'elles (de Bary, Nægeli), se rencontrent les Bactériacées, Algues par leur développement et leur mode de reproduction, Champignons par leur mode de nutrition, dénuées de chlorophylle comme ceux-ci, et comme eux, par conséquent, se développant grâce à la décomposition corrélative d'une matière organique préexistante. Au cas où l'iode se rencontrerait dans toutes les Algues, marines ou d'eau douce, et n'existerait pas dans les Champignons (et nous allons montrer qu'il en est à peu près ainsi), comment, à ce point de vue, la présence ou l'absence d'iode permettrait-elle de classer les Bactériacées?

» L'existence de l'iode dans les Algues d'eaux salées est établie depuis longtemps. Toutefois, quoiqu'il y soit constant, cet élément s'y rencontre en proportions très différentes suivant les espèces, comme le montrent les quelques nombres suivants (¹) :

		Iode en 100^{gr} de plante fraîche.
Laminaria digitata stenoloba		$0^{gr},061$
» *saccharina*		0,044
Fucus vesiculosus	(Goëmons noirs). Moyenne	0,012
» *serratus*		
» *nodosus*		
» *siliquosus*		
Laminaria bulbosa		0,0077

» Ainsi, les Algues d'eau de mer contiennent de 7^{mgr} à 60^{mgr} et plus

(¹) Je les emprunte à E. Allary, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXV, p. 11; 1881.

d'iode pour 100^{gr} de plantes fraîches, soit en moyenne 12^{mgr}, nombre qu'il faut multiplier par 5 environ si on le rapporte à la plante desséchée : 100^{gr} d'Algues sèches d'eau salée contiennent donc, en moyenne, 60^{mgr} d'iode.

» Toujours présent dans les Algues d'eau de mer, où on le trouve surtout à l'état d'iodonucléines, j'ai pensé que l'iode devait y jouer un rôle pour ainsi dire spécifique, en rapport avec le fonctionnement des espèces de cette grande classe de végétaux, et que, par conséquent, cet élément existait dans toutes les Algues, au moins dans celles à chlorophylle, quoique peut-être, dans ce dernier cas, en moindre quantité. C'est ce que l'expérience a confirmé.

» J'ai examiné les Algues d'eaux douces, courantes et stagnantes, celles qui poussent simplement sur la terre humide, celles qui s'introduisent dans les Champignons et donnent ainsi les Lichens, celles qui vivent dans les eaux sulfureuses froides ou chaudes et qui sont déjà presque des Bactériacées. Les Algues étudiées appartenaient aux divers ordres des Cyanophycées, Chlorophycées, Floridées, etc. Dans tous les cas, j'ai trouvé et j'ai pu doser l'iode dans ces plantes. Voici mes observations abrégées :

» *Ulothrix dissecta* (ordre des Chlorophycées, famille des Confervacées). — Espèce très pure récoltée à la campagne, à la fin du printemps, dans un grand baquet de bois rempli d'eau de source issue de la couche des sables de Fontainebleau et abandonnée l'hiver dans une serre tempérée. Après essorage à la trompe, 5^{gr},58 de cette algue fraîche ont laissé 2^{gr},77 de matière sèche contenant 0^{mgr},066 d'iode, soit :

Iode...................... 2^{mgr},40 pour 100 d'algue sèche.

» *Cladophora fracta* (même ordre, même famille). — Plante développée dans les bassins de l'École de Pharmacie de Paris, récoltée en juin. Elle contenait 88,4 pour 100 d'eau. Dans 250^{gr} de cette algue fraîche, j'ai trouvé 0^{mgr},433 d'iode, soit :

Iode...................... 0^{mgr},984 pour 100 d'algue sèche.

» *Nostoc fragilis* (ordre des Cyanophycées, famille des Nostocacées). — Cette plante contenait 61^{gr},8 d'eau pour 100, à l'état frais, après essorage; 31^{gr} d'algue humide ont donné 0^{mgr},05 d'iode, soit :

Iode...................... 0^{mgr},423 pour 100 d'algue sèche.

» *Algue cyanophycée du groupe des Rivulariées* (mélangée d'un peu de

Desmidiées). — Elle avait été recueillie, en mai, dans un ruisseau près Mantes. On y a trouvé :

Iode..................... $0^{mgr},252$ pour 100 d'algue sèche.

» *Protococcus pluvialis* (ordre des Chlorophycées, famille des Protococcacées). — Elle m'avait été fournie par M. Maxime Cornu qui l'avait récoltée dans un bassin du Muséum de Paris. Elle était mélangée d'un peu de *Pandorina morum*, de *Gonium pectorale* et d'*Euglena viridis*. Cette algue verte contenait après essorage 98,24 d'eau. Elle a donné :

Iode....................... $2^{mgr},06$ pour 100 d'algue sèche.

» *Batrachospermum* (ordre des Floridées, famille des Némaliées), récoltée en Seine, en amont de Paris. Elle contenait, après centrifugation, 93,16 pour 100 d'eau. On y a trouvé :

Iode .... $1^{mgr},19$ pour 100 d'algue sèche.

» *Beggiatoa* (Glairine et barégine). — Elle était mélangée de quelques autres Sulfuraires formées de cellules arrondies, vraisemblablement des *Thiocystis*. Mais la masse principale était de la glairine de consistance muqueuse épaisse, surmontée de pellicules d'un gris verdâtre quelquefois noirâtre, où se voyaient d'innombrables cristaux de soufre octaédrique (L. Guignard). Cette Algue venait des sources sulfureuses thermales de Luchon. Elle était toute fraîche au moment de l'analyse. La matière totale contenait alors 98,52 pour 100 d'eau. On y trouva :

Iode..................... 36^{mgr} pour 100 de matière sèche.

» Si, au lieu de prendre les Algues libres, on s'adresse aux Lichens qui résultent, comme on le sait, de la symbiose d'une Algue et d'un Champignon (généralement ascomycète), association où le plus souvent le Champignon prédomine beaucoup, on retrouve encore dans le Lichen l'iode qu'y apporte l'Algue. En voici deux exemples :

» *Parmelia*, récoltée en avril sur des micaschistes du Tyrol à 800 mètres d'altitude. On en a traité 2^{gr} à l'état frais :

Iode........... Trace. Trop faible quantité pour un dosage.

» *Peltigera*, récoltée à la même époque à 1500 mètres d'altitude sur les micaschistes du Tyrol, au-dessus de Levico. On en a traité $1^{gr},37$ à l'état frais :

Iode .... $0^{mgr},298$ pour 100 de lichen sec.

» Ainsi les Lichens où l'Algue n'existe qu'en proportion minime, à peine 1 pour 100 du poids total, contiennent aussi de l'iode en quantité le plus souvent dosable.

» Il n'en est plus de même des végétaux de la grande famille des Bactériacées. Les essais que nous avons faits pour savoir si leur teneur en iode les sépare nettement des autres Algues dont elles diffèrent aussi par leur mode de nutrition et par l'absence de chlorophylle, ont confirmé, au moins partiellement, notre sentiment qu'aux points de vue chimique et physiologique, ces plantes doivent être classées à côté des Champignons. Mais, à cause de la difficulté qu'on rencontre de se procurer des bactéries homogènes en quantité suffisante pour ces études, nous avons borné nos recherches à deux espèces : l'une aérobie, le bacille de la diphtérie, l'autre anaérobie, celui du tétanos. Ils venaient l'un et l'autre du laboratoire de notre confrère, M. Roux, de l'Institut Pasteur.

» *Bacille de la diphtérie* (Variété américaine). — C'est un microbe essentiellement aérobie. On l'a recueilli en filtrant sur papier 13 litres de cultures pures. Après lavage très modéré à l'eau et essorage, les corps des bacilles occupaient un volume d'environ 120^{cc}. Ces bactéries séchées pesèrent 3^{gr},3 seulement. On y trouva :

Iode.................................. Absence complète.

» *Bacille du tétanos*. — On sait que c'est un microbe anaérobie. Nous en avions 20 cent. cubes à l'état de purée très épaisse qui, séchée, n'a laissé que 6 à 7 centigrammes. Ils provenaient de 3^{lit},5 de cultures. On y a trouvé :

Iode.............................. 0^{mgr},00016 environ [1]

» Quant aux Champignons, l'iode a été cherché dans trois espèces, l'*Agaricus campestris*, le *Boletus edulis* et le *Cantharellus cibarius*, par mon préparateur, M. Bourcet, qui publiera plus tard ses résultats en détail. Il a trouvé :

	Iode pour 100^{gr} de parties fraîches.	Iode pour 100^{gr} à l'état sec.
	mgr	mgr
Agaricus campestris (Champignon de couche)...	0,023	0,270
» » ...	0,013	»
Boletus edulis (Cèpe comestible)...............	0,0172	»
Cantharellus cibarius (Girolle)................	0,0019	»

---

[1] Nous faisons quelques réserves sur ce cas. Les 20^{cc} de corps de bacille n'ayant

» Des observations ci-dessus, on doit conclure que l'iode est un élément constant du protoplasma des Algues à chlorophylle, aussi bien de celles qui habitent la mer que de celles qui croissent dans les eaux douces, mais celles-ci en sont moins abondamment pourvues : tandis qu'on trouve en moyenne 60^{mgr} d'iode dans 100 parties sèches d'Algues marines, celles d'eaux douces n'en contiennent, pour la même quantité, que $0^{mgr},25$ à $2^{mgr},40$. Les Algues bactériacées d'eaux sulfureuses, dénuées comme on sait de chlorophylle, mais dont le mode de fonctionnement est si différent de celui des autres Algues, tiennent le milieu entre les Algues d'eaux douces et celles d'eaux de mer, avec leurs 36^{mgr} d'iode pour 100^{gr} de parties sèches.

» Les Algues microscopiques, surtout celles d'eau de mer, et celles qui habitent les Lichens paraissent particulièrement riches en iode.

» A la façon des Champignons, les Algues dénuées de chlorophylle (si l'on en excepte les Sulfuraires) semblent ne pas contenir nécessairement de l'iode, ou du moins n'en contenir le plus souvent qu'en quantité très minime.

» Dans les Champignons, l'iode augmente ou diminue, paraît même pouvoir disparaître, suivant le milieu où ils se nourrissent; en un mot, l'iode ne paraît pas être un des éléments indispensables de leur protoplasma. Toujours présent, au contraire, dans les Algues chlorophylliennes, souvent absent quand elles sont incolores et ne décomposent pas l'acide carbonique, l'iode semble entrer, sinon dans la constitution même du pigment chlorophyllien spécial de ces Algues, du moins dans celle du support protoplasmique chargé de l'assimilation et s'y trouver sous forme d'une combinaison nucléinique à la fois richement phosphorée et iodée.

» Il n'en est plus de même des faibles quantités d'iode des Champignons et des traces qu'on peut rencontrer dans quelques végétaux supérieurs, tels que le Tabac ou le Cresson, végétaux où l'iode peut beaucoup varier et disparaître même entièrement, constituant ainsi un élément surnuméraire, pouvant passer ou non dans le végétal, suivant la composition du sol et des eaux où la plante s'est développée. »

---

laissé que $0^{gr},056$ de résidu sec, le bacille tétanique donnerait, pour 100^{gr} à l'état sec, $0^{mgr},32$ d'iode. Mais, vu la faible quantité sur laquelle on a été obligé d'opérer, on ne peut répondre entièrement de ce nombre.

MÉMOIRES LUS.

M. le Dr **E. Vidal** donne lecture d'un Mémoire « Sur la fermentation des vins ».

(Commissaires : MM. Arm. Gautier, Duclaux, Bouchard.)

MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

M. **Eugène Fournier** adresse un Mémoire intitulé : « Recherches sur la désinfection par l'aldéhyde formique : formacétone ».

(Commissaires : MM. Bouchard, Duclaux, Roux.)

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, un article de M. *Clermont-Ganneau,* inséré dans la *Revue archéologique,* et relatif à un vase de terre cuite, du VIe siècle avant notre ère, destiné à laisser tomber en pluie le liquide qu'il contient, à la façon de l'*éponge américaine.*

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la théorie des équations aux dérivées partielles.* Note de M. **N. Saltykow**, présentée par M. C. Jordan.

« Les résultats de mes recherches, présentés à l'Académie au mois de janvier de l'année courante, ne concernent que les équations résolues par rapport aux dérivées partielles. Mais au point de vue des applications pratiques, la résolution d'équations peut offrir des difficultés considérables. Je me propose donc d'étendre la théorie développée aux équations quelconques en involution, d'autant plus que cette étude, liée intimement aux travaux de S. Lie, présente de même un intérêt théorique.

» Considérons le système d'équations différentielles

$$(1)\qquad \begin{cases} F_k(x_1, x_2, \ldots, x_n, p_1, p_2, \ldots, p_n) = 0, \\ k = 1, 2, \ldots, m, \end{cases}$$

les variables p_i désignant les dérivées partielles $\frac{\partial z}{\partial x_i}$ et le déterminant fonctionnel

$$\Delta = D\left(\frac{F_1, F_2, \ldots, F_k, \ldots, F_m}{p_1, p_2, \ldots, p_k, \ldots, p_m}\right)$$

ne s'annulant pas. Le système (1) étant en involution, on en conclut que les équations

$$(2)\qquad \begin{cases} dx_{m+i} = \quad \frac{1}{\Delta}\sum_{k=1}^{m} D\left(\frac{F_1, F_2, \ldots, F_k, \quad \ldots, F_m}{p_1, p_2, \ldots, p_{m+i}, \ldots, p_m}\right) dx_k, \\ dp_s = -\frac{1}{\Delta}\sum_{k=1}^{m} D\left(\frac{F_1, F_2, \ldots, F_k, \ldots, F_m}{p_1, p_2, \ldots, x_s, \ldots, p_m}\right) dx_k, \\ i = 1, 2, \ldots, n-m, \qquad s = 1, 2, \ldots, n \end{cases}$$

sont aux différentielles totales. Il est aisé d'établir le théorème suivant :

» I. *Soit*

$$z = V(x_1, x_2, \ldots, x_n, b_1, b_2, \ldots, b_{n-m}) + b$$

une intégrale complète du système (1), $b, b_1, \ldots, b_{n-m}$ *étant des constantes arbitraires. Le déterminant fonctionnel*

$$D\left(\frac{\frac{\partial V}{\partial x_{m+1}}}{b_1}, \frac{\frac{\partial V}{\partial x_{m+2}}}{b_2}, \ldots, \frac{\frac{\partial V}{\partial x_n}}{b_{n-m}}\right)$$

ne s'annulant pas, les équations

$$(3)\qquad \begin{cases} F_k(x_1, x_2, \ldots, x_n, p_1, p_2, \ldots, p_n) = a_k, \\ \frac{\partial V}{\partial x_{m+i}} = p_{m+i}, \qquad \frac{\partial V}{\partial b_i} = a_{m+i}, \\ k = 1, 2, \ldots, m, \qquad i = 1, 2, \ldots, n-m \end{cases}$$

donnent l'intégrale générale du système (2), *les* a_s *étant de nouvelles constantes arbitraires.*

» La démonstration du théorème inverse du précédent se base sur la considération de la fonction suivante :

$$\sum_{k=1}^{m}\left[\frac{1}{\Delta}\sum_{\nu=1}^{n-m} p_{m+\nu}\,\mathrm{D}\left(\frac{\mathrm{F}_1, \mathrm{F}_2, \ldots, \mathrm{F}_k, \ldots, \mathrm{F}_m}{p_1, p_2, \ldots, p_{m+\nu}, \ldots, p_m}\right) + p_k\right] dx_k.$$

» Cette dernière jouit de la propriété remarquable de devenir une différentielle exacte, que nous nommerons dM, en vertu d'une intégrale générale ou particulière du système (2). Nous avons, en particulier, si les équations (1) sont résolues par rapport aux dérivées $p_1, p_2, \ldots, p_m$, que dM est identique à la différentielle dU, étudiée dans ma Note : *Généralisation de la première méthode de Jacobi sur l'intégration d'une équation aux dérivées partielles* (*Comptes rendus* du 23 janvier 1899). Je veux ici mentionner à son sujet que M. A. Mayer a bien voulu attirer mon attention par sa lettre du 22 juin sur son Mémoire : *Zur Integration der partiellen Differentialgleichungen erster Ordnung* (*Nachrichten von der k. Gesellschaft der Wissenschaften und der Georg-Augusts-Universität*, Göttingen, 1873, p. 299), qui m'était inconnu à l'époque, quand j'ai publié mon Travail cité plus haut. Cet éminent géomètre, tout en conservant les notions de l'illustre Lagrange sur les équations aux dérivées partielles et leurs intégrales, y a esquissé une démonstration de la méthode de Cauchy, généralisée par S. Lie, sur l'intégration des équations correspondant à la différentielle dU, et cela en profitant des propriétés de cette dernière. Le théorème suivant donne une extension de la théorie en question aux équations (1) :

» II. *Considérons l'intégrale particulière du système* (2)

$$(4)\quad \begin{cases} x_{m+i} = f_i(x_1, x_2, \ldots, x_m, a_1, a_2, \ldots, a_{n-m}, b_1, b_2, \ldots, b_{n-m}), \\ p_s = \varphi_s(x_1, x_2, \ldots, x_m, a_1, a_2, \ldots, a_{n-m}, b_1, b_2, \ldots, b_{n-m}), \end{cases}$$
$$i = 1, 2, \ldots, n-m, \qquad s = 1, 2, \ldots, n,$$

que l'on obtient en prenant les équations (1) *comme* m *intégrales distinctes, les constantes arbitraires* a_i, b_i *étant les valeurs initiales des variables* x_{m+i}, p_{m+i}. *La quadrature de la différentielle exacte* dM *effectuée, considérons la fonction*

$$\mathrm{V} = \int_{\mathrm{M}_0}^{\mathrm{M}} d\mathrm{M} + \sum_{i=1}^{n-m} a_i b_i,$$

où M *est la valeur initiale de la fonction* M. *En éliminant les* a_i, *donnés en*

fonctions des x_s, b_i par les équations (4), *l'égalité*

$$Z = V(x_1, x_2, \ldots, x_n, b_1, b_2, \ldots, b_{n-m}) + b$$

représente une intégrale complète du système (1), *b étant une nouvelle constante arbitraire.*

» Le problème de l'intégration des équations (2) est équivalent à celui du système d'équations simultanées linéaires aux dérivées partielles d'une seule fonction inconnue F

$$(5) \qquad (F_k, F) = 0 \qquad (k = 1, 2, \ldots, m).$$

Donc le théorème bien connu de S. Lie (*Math. An.*, Bd. XI, p. 469) est une conséquence des formules (3), et il s'ensuit immédiatement :

» *Si l'on connaît n — m intégrales distinctes en involution du système* (5), *son intégrale générale s'obtient par une quadrature.*

» On en conclut de même que *le problème d'intégration du système* (5) *n'exige que n — m opérations d'intégration d'ordre* $2n - 2m$, $2n - 2m - 2$, ..., 4, 2 *et une quadrature. Le nombre et l'ordre de ces dernières opérations s'abaissent de* $2l$ *unités, chaque fois que l'on connaît* $l(l < n - m)$ *intégrales distinctes en involution du système* (5). »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les équations indéterminées de la forme* $x^\lambda + y^\lambda = cz^\lambda$.

Note de M. **Edmond Maillet**, présentée par M. C. Jordan.

« En nous appuyant, d'une part sur les méthodes de Kummer [1], d'autre part sur certains résultats obtenus par nous antérieurement [2], nous avons obtenu les théorèmes suivants :

» I. Soit λ un nombre premier non exceptionnel [3]. L'équation indé-

---

[1] *Journ. de Liouville*, t. XVI, 1851 et *Abh. der Akad. d. W.*, Berlin, 1857 et suiv.

[2] *Mémoires de l'Association française pour l'avancement des Sciences : Congrès de Saint-Étienne*, p. 156 et suiv.; 1897.

[3] Nous appelons, d'après Kummer (*loc. cit.*) et Smith (*Report on the Theory of Numbers*, § 52; *Reports on the British Assoc.*, 1859 et suiv.), *nombre premier non exceptionnel* tout nombre $\lambda \geq \rho$ qui ne divise le numérateur d'aucun des $\frac{\lambda - 3}{2}$ premiers nombres de Bernoulli. Tout nombre premier $\geq \rho$ et ≤ 100 autre que 37, 59 ou 67, est non exceptionnel.

terminée

$$x^\lambda + y^\lambda = A\lambda^{k\lambda+\beta} z^\lambda$$

($k\lambda + \beta \geqq 1$, $\beta = 0$ ou 1) est impossible en nombres entiers réels x, y, z premiers entre eux deux à deux et à λ, quand A est réel et égal à 1 ou $r_1^{b_1} \ldots r_i^{b_i}$, $r_1, \ldots, r_i$ étant des nombres premiers différents, différents de λ, et appartenant (mod λ) à des exposants $f_1, \ldots, f_i$ tels que

$$\sum_1^i m \frac{1}{f_m} \leq \frac{\lambda - 3}{\lambda - 1}.$$

C'est en particulier le cas quand $A = r_1^{b_1} \not\equiv 1 \pmod{\lambda}$.

» II. L'équation indéterminée

$$x^\lambda + y^\lambda = r_1^{b_1} z^\lambda$$

(λ premier non exceptionnel, r_1 premier, $b_1 < \lambda$) est impossible en nombres entiers réels :

» 1° Quand $r_1^{b_1} \equiv -1 + c_1\lambda \pmod{\lambda^2}$, quel que soit λ, c_1 étant un, au moins, des nombres $1, 2, \ldots, \lambda - 1$ qui dépend de λ;

» 2° Quand $\lambda = 5$, 7 ou 17 et $r_1^{b_1} \equiv 4 \pmod{\lambda^2}$;

» 3° Quand $\lambda = 11$ et $r_1^{b_1} \equiv 5$ ou $47 \pmod{\overline{11}^2}$;

» 4° Quand $\lambda = 13$ et $r_1^{b_1} \equiv 17 \pmod{\overline{13}^2}$.

» III. L'équation indéterminée [1]

$$x^7 + y^7 = c z^7$$

est impossible en nombres entiers réels quand c est premier et d'une des formes

$$49k \pm 3, \quad \pm 4, \quad \pm 5, \quad +6, \quad -8, \quad \pm 9, \quad \pm 10, \quad -15,$$
$$\pm 16, \quad -22, \quad \pm 23 \quad \text{ou} \quad \pm 24.$$

» IV. L'équation indéterminée $x^\lambda + y^\lambda = \lambda z^\lambda$ (λ premier non exceptionnel) est impossible en nombres entiers.

» Les méthodes qui nous ont conduit à ces résultats permettraient d'ailleurs d'obtenir une foule de résultats analogues pour les équations de la forme $x^\lambda + y^\lambda = cz^\lambda$, c ayant d'autres valeurs que celles indiquées ci-dessus. »

---

[1] Le cas où $\lambda = 5$ a été étudié par Dirichlet (Œuvres complètes) et Lebesgue (*Journal de Liouville*; 1843).

GÉOMÉTRIE. — *Sur une correspondance entre deux espaces réglés.* Note de M. A. Demoulin, présentée par M. Darboux.

« Soit $\varphi(x, y, z) = C$ l'équation d'une série simplement infinie de surfaces. C_0 et C'_0 étant deux valeurs particulières données à C, insérons entre ces nombres n moyens $C_1, C_2, \ldots, C_n$ et posons

$$\Delta C_k = C_{k+1} - C_k, \qquad \Delta C_n = C'_0 - C_n.$$

Soient $S_0, S'_0, S_1, \ldots, S_n$ les surfaces de la famille qui répondent aux valeurs $C_0, C'_0, C_1, \ldots, C_n$ de C. Attribuons à chacune de ces surfaces un indice de réfraction : à la surface S_k l'indice $1 - f(C_k)\Delta C_k$, $f(\alpha)$ désignant une fonction continue de α; à la surface S'_0 l'indice *un*. Cela posé, à tout rayon lumineux d nous ferons correspondre un rayon lumineux d' de la manière suivante : le rayon d étant assujetti à rencontrer d'abord la surface S_0 en A_0 se réfractera en ce point en obéissant à la loi de Descartes et donnera lieu à un rayon réfracté A_0A_1; celui-ci se réfractera à son tour à sa rencontre en A_1 avec la surface S_1 et ainsi de suite; le rayon $A_{n-1}A_n$ se réfractera en A_n à sa rencontre avec la surface S_n et donnera lieu au rayon d'. Il suit immédiatement du théorème de Dupin que si le rayon d engendre une congruence de normales, il en sera de même du rayon d'. Faisons maintenant croître n indéfiniment, les ΔC_k tendant vers o. A tout rayon d correspondra une courbe Γ, limite du polygone $A_0A_1\ldots A_{n-1}A_n$ et tangente en A_0 au rayon d. La limite d'' du rayon d sera évidemment tangente à la courbe Γ au point où celle-ci rencontre la surface S'_0.

» Pour traduire en formules la correspondance entre les droites d et d'', il faudra déterminer les courbes Γ dont le nombre est quadruplement infini. Ces courbes ne dépendent que de la famille $\varphi(x, y, z) = C$ et de la fonction $f(\alpha)$ et non des surfaces S_0, S'_0.

» Soient u, v, w les cosinus directeurs de la tangente à l'une quelconque des courbes Γ et s l'arc de cette courbe. On a

$$(A) \qquad \left\{ \begin{aligned} \frac{du}{ds} &= f(\varphi)[\varphi'_x - u(u\varphi'_x + v\varphi'_y + w\varphi'_z)], \\ \frac{dv}{ds} &= f(\varphi)[\varphi'_y - v(u\varphi'_x + v\varphi'_y + w\varphi'_z)], \\ \frac{dw}{ds} &= f(\varphi)[\varphi'_z - w(u\varphi'_x + v\varphi'_y + w\varphi'_z)]. \end{aligned} \right.$$

» De ces équations on déduit aisément le théorème suivant : *Celles des*

courbes Γ *qui passent en un point* M *de l'espace ont leurs centres de courbure en ce point distribués dans un plan*, mais cette propriété n'est pas caractéristique : les courbes les plus générales qui la possèdent sont définies par les équations (A) où l'on remplacera les fonctions $f(\varphi)$, φ'_x, φ'_y, φ'_z par quatre fonctions arbitraires de x, de y et de z.

» Les courbes Γ ont pour équations différentielles

$$(\mathrm{B}) \qquad \left\{ \begin{array}{l} y'' = f(\varphi)(1 + y'^2 + z'^2)(\varphi'_y - \varphi'_x y'), \\ z'' = f(\varphi)(1 + y'^2 + z'^2)(\varphi'_z - \varphi'_x z'). \end{array} \right.$$

» Ces courbes, gauches en général, ne sont planes que lorsque les surfaces $\varphi(x, y, z) = \mathrm{C}$ sont des sphères concentriques ou des plans parallèles. Nous avons intégré les équations (B) dans ces deux cas ainsi que dans le cas d'une famille de paraboloïdes égaux et de révolution autour du même axe.

» L'étude de la correspondance des droites d et d'' se justifie par le théorème suivant :

» *Si une droite* d *engendre une congruence de normales, la droite* d'' *en engendre une autre.*

» Ce théorème, très vraisemblable d'après ce qui précède, peut être établi en toute rigueur; il permet de déduire d'une congruence de normales une congruence de normales et constitue une réponse partielle à une question intéressante qui nous a été proposée par M. Bricard et que nous soumettons à notre tour aux géomètres : *Établir entre deux droites la correspondance la plus générale telle que si l'une d'elles engendre une congruence de normales, il en soit de même de l'autre.* Les transformations demandées forment évidemment un groupe.

» Dans le même ordre d'idées, nous indiquerons une généralisation du théorème de Dupin qui nous semble nouvelle. Soient : $\Sigma, \Sigma_1, \ldots, \Sigma_n$, $n+1$ surfaces fixes. A une droite d rencontrant la surface Σ en M faisons correspondre ainsi qu'il suit une droite d' passant par M. Appelons $\rho_1, \ldots, \rho_n$ les longueurs des normales $\mathrm{MP}_1, \ldots, \mathrm{MP}_n$ menées du point M aux surfaces $\Sigma_1, \ldots, \Sigma_n$, et $\bar{\alpha}_1, \ldots, \bar{\alpha}_n$, n vecteurs unitaires dirigés suivant ces normales. Soient, de plus, $\bar{\alpha}$, $\bar{\alpha}'$ et $\bar{\beta}$ des vecteurs unitaires dirigés suivant les droites d, d' et la normale en M à Σ. Le vecteur $\bar{\alpha}'$ sera défini par l'égalité

$$n\bar{\alpha}' = \sum_1^n \frac{\partial f}{\partial \rho_i} \bar{\alpha}_i + \bar{\alpha} + h\bar{\beta},$$

dans laquelle n est une constante et $f(\rho_1, \ldots, \rho_n)$ une fonction quelconque de $\rho_1, \ldots, \rho_n$. Quant au nombre h, il est déterminé par la condition que $\bar{\alpha}'$ soit unitaire. Cela posé, *les droites d et d' engendreront en même temps des congruences de normales.* »

ÉLECTRICITÉ. — *Sur le champ magnétique à l'intérieur d'un cylindre creux parcouru par un courant* [1]. Note de M. **W. de Nikolaieve**, présentée par M. H. Poincaré.

« Il est facile de voir qu'il ne doit pas y avoir de *force magnétique* à l'intérieur d'un tube cylindrique creux indéfini, parcouru par un courant suivant les génératrices du cylindre ; l'action est encore très faible à l'intérieur d'un tel cylindre (*courant tubulaire*) de longueur finie, mais grande par rapport au diamètre du cylindre. Mais l'expérience a montré qu'un pôle magnétique placé à l'intérieur d'un courant tubulaire subit un *couple magnétique*.

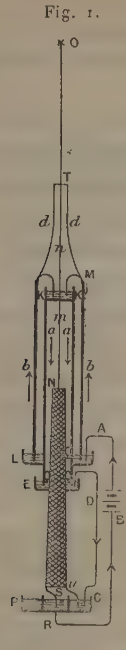
» L'appareil se compose essentiellement de deux tubes métalliques aa, bb (*fig.* 1) formant deux courants tubulaires de même axe, et d'un électro-aimant NS (tige de fer entouré d'un courant hélicoïdal montant de n en N, puis descendant de N en S le long de la tige). Chacune de ces trois parties : tube aa, tube bb et électro NS, peut tourner, indépendamment des deux autres, autour de l'axe commun. Le tube extérieur bb porte trois tiges d réunies par un plateau T, qui est muni d'un fil de suspension OT et porte, en dessous, les crochets permettant de suspendre les tubes aa et bb. L'électro peut tourner librement autour du fil de suspension m, ou bien il est lié avec le tube aa et peut alors tourner autour du fil supérieur n. Quatre godets K, L, E, P, remplis de mercure, constituent quatre contacts liquides qui permettent aux tubes et à l'électro de tourner jusqu'à ce que les couples de torsion des fils équilibrent les couples magnétiques.

» On envoie d'abord le courant électrique dans le circuit AQDCRBA, *les tubes a et b étant exclus du circuit électrique.* On constate que, dans ces conditions, l'électro reste immobile comme les tubes. En second lieu, on envoie le courant dans les tubes a et b suivant le circuit AbMKaQA, *après avoir relié invariablement l'électro* NS *avec le tube aa.* Dans ces conditions, on observe que l'électro lié à a entre en rotation en même temps que le tube b tourne dans le sens opposé. Comme le courant tubulaire aa est invariablement lié à l'électro NS, il faut admettre qu'il ne peut agir sur NS

[1] Travail fait au laboratoire du prince Boris Galitzine, de l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg.

et que la rotation du pôle N est due à un couple magnétique produit par le courant tubulaire *bb* ([1]).

Fig. 1.



» Tout se passe comme si les champs magnétiques des courants linéaires longeant les génératrices des tubes *aa* et *bb* subsistaient indépendamment les uns des autres, bien qu'il n'y ait pas de force magnétique à l'intérieur des tubes. En tous cas, l'expérience montre qu'*il règne un couple magnétique à l'intérieur d'un courant tubulaire.* »

([1]) Ce couple est égal et opposé au couple que peut exercer le courant tubulaire *aa*. Ces deux couples ont même moment que le couple fourni par un *courant-tige* de même intensité. Cela résulte de l'expérience suivante : l'électro reste immobile quand le fil CD est démonté et quand l'extrémité *u* du courant de l'électro est reliée avec le godet D. Or, dans les mêmes conditions, l'électro reste encore immobile si l'on remplace les courants tubulaires par deux *courants-tiges*.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la cohésion diélectrique des gaz raréfiés.* Note de M. E. **Bouty**, présentée par M. Lippmann.

« Dans une Note antérieure ([1]), j'ai annoncé que, quand on place un tube à gaz raréfié dans un champ électrostatique uniforme, il y a une intensité critique f du champ telle que, pour toute intensité inférieure à f, le gaz est un diélectrique parfait, tandis que, pour toute intensité supérieure, le gaz livre passage à une décharge.

» L'intensité f du champ mesure l'*obstacle que le gaz oppose à la rupture de l'équilibre diélectrique,* ou ce qu'on peut appeler, à bon droit, la *cohésion diélectrique* du gaz. Cette cohésion est fonction de la pression p. Je me suis proposé de chercher la relation qui lie f à p.

» 1° *Mesure de p.* — A cet effet, j'ai monté à demeure mes tubes à gaz sur une machine pneumatique à mercure en relation avec un double baromètre de M. Leduc ([2]). J'ai pu ainsi évaluer à moins de $\frac{1}{50}$ de millimètre près les pressions p comprises entre 1^{cm} et $0^{mm},25$, que j'ai le plus habituellement employées.

» Le condensateur, porté par un chariot, pouvait être écarté à volonté ou venir encadrer le tube qui n'occupait que la région centrale du champ et ne touchait pas les plateaux.

» Je chargeais le condensateur à l'aide d'une batterie de petits accumulateurs pouvant donner jusqu'à 2000 volts et je comparais les charges qu'il reçoit, avec ou sans le tube à gaz, en le déchargeant sur un électromètre capillaire convenablement étalonné.

» 2° *Mesure de f.* — En faisant varier la différence de potentiel employée pour la charge, on trouve, par tâtonnements, la différence de potentiel critique. Soit $V_1 - V_2$ sa valeur.

» Imaginons, pour simplifier, que les plateaux, situés à une distance e, soient assez larges par rapport à leur surface, pour que le champ soit constant dans tout l'intervalle. Il a pour valeur

$$f = \frac{V_1 - V_2}{e}. \tag{1}$$

([1]) Voir Séance du 17 juillet, p. 152 de ce Volume.

([2]) M. Leduc a bien voulu mettre à ma disposition son installation pour la mesure des pressions. Je le prie d'agréer mes remercîments.

» Supposons, de plus, le tube à gaz de forme sphérique et ses parois d'épaisseur uniforme et très petite. Le champ à l'intérieur du tube est constant et se confond avec le champ extérieur, à un facteur près, très sensiblement égal à 1. Le champ intérieur, qui seul nous intéresse, se calculera donc par la formule (1).

» Pratiquement, la distance des plateaux est toujours trop grande pour que l'emploi de la formule (1) soit parfaitement légitime et que le champ extérieur soit rigoureusement constant. De plus, les tubes n'étant ni sphériques, ni d'épaisseur uniforme, le champ intérieur ne peut être confondu avec le champ extérieur qu'à un degré moindre d'approximation.

» Enfin, la valeur critique de $V_1 - V_2$ et, par conséquent, de f ne peut être fixée sans quelque hésitation, eu égard aux circonstances accessoires qui font varier f indépendamment de p, dans des limites d'ailleurs assez étroites.

» Cependant toutes les causes perturbatrices ne peuvent altérer la valeur de f que par un facteur constant pour un même tube et une distance donnée des plateaux et, en général, assez voisin de 1.

» L'expérience montre en effet que, dans des limites pratiques, les valeurs de f trouvées pour une série de valeurs de p avec des tubes de forme différente et diverses distances des plateaux sont proportionnelles.

» 3° *Relation de f et de p.* — Ainsi la même forme de fonction se prête à relier les valeurs de f calculées par la formule (1) et les valeurs de p, indépendamment de la forme des tubes et de la distance des plateaux. Cette fonction demeurerait donc la même, à un coefficient numérique près, si l'on pouvait réaliser rigoureusement les conditions théoriques.

» Dans les limites où j'ai opéré, on a

$$f = A\left(1 + Bp + \frac{C}{p}\right). \tag{2}$$

Cette équation représente une hyperbole asymptote à l'axe des f et à la droite $f = A(1 + Bp)$. La cohésion électrique, très grande dans le vide de Crookes, décroît d'abord quand la pression augmente, passe par un minimum et redevient très grande pour des pressions comparables à la pression atmosphérique.

» Il est vraisemblable que les molécules de gaz agissent de deux manières distinctes pour modifier la cohésion diélectrique de l'éther, qui est indéfinie. Quand les molécules gazeuses sont très écartées, pour ainsi dire isolées, elles n'agissent que pour rompre la continuité de l'éther où elles

introduisent autant de points faibles; d'où le terme en $\frac{1}{p}$ prépondérant aux très basses pressions.

» Quand les molécules sont assez rapprochées pour réagir les unes sur les autres, leur action réciproque paraît s'exercer dans un sens tel que la cohésion résultante est renforcée proportionnellement à leur nombre; d'où le terme en p prépondérant aux pressions élevées.

» 4° *Influence de la nature du gaz.* — J'ai opéré avec l'air, le gaz d'éclairage, l'acide carbonique et l'hydrogène.

» Le coefficient B, le mieux déterminé par les expériences, se montre indépendant de la nature du gaz. Il semble en être de même du coefficient C plus mal déterminé, puisque mon installation ne permettait pas de mesurer avec précision les pressions très basses.

» Seul le coefficient A croît avec le poids moléculaire. En prenant pour unité le coefficient relatif à l'hydrogène, j'ai trouvé les nombres suivants que je donne seulement à titre de première indication :

Hydrogène	1,00
Gaz d'éclairage	1,16
Air	1,40
Acide carbonique	1,55

» Si l'on évalue p en millimètres de mercure, on a sensiblement

$$\frac{B}{C} = 4,4.$$

» La fixation plus exacte des rapports de ces divers coefficients et de leur valeur absolue dans le système C.G.S. fera l'objet d'un travail ultérieur. »

PHYSIQUE. — *Disparition instantanée du phénomène de Kerr* (¹).
Note de MM. **H. Abraham** et **J. Lemoine**, présentée par M. J. Violle.

« 1. Un milieu isotrope devient biréfringent sous l'action d'un champ électrique : c'est le phénomène de Kerr. Est-ce une action instantanée ? Ou bien, au contraire, la biréfringence n'apparaît-elle et ne disparaît-elle qu'avec un certain retard par rapport à l'établissement ou à la suppression du champ électrique ?

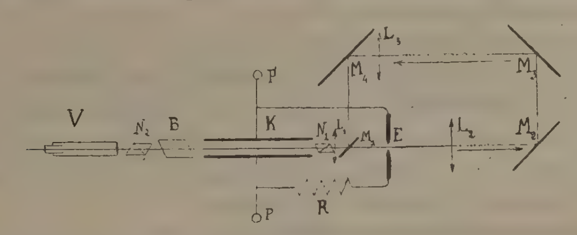
(¹) Travail fait au laboratoire de Physique de l'École Normale supérieure.

» M. Blondlot [1] a établi, en employant une méthode de miroir tournant, que ce retard, s'il existe, ne peut dépasser $\frac{1}{40000}$ de seconde.

» Une méthode différente nous a montré que cette limite pouvait être beaucoup reculée.

» Dans cette première Communication nous nous occupons seulement de ce qui se passe lors de la suppression du champ électrique.

» 2. Un condensateur K, formé de deux lames de laiton parallèles (longueur, 18^{cm}; largeur, 3^{cm}), distantes de 3^{mm}, est immergé dans une cuve de sulfure de carbone [2]. Ses électrodes sont réunies aux pôles P d'un transformateur à haut voltage.



» Deux tiges de laiton E constituent un déflagrateur en relation avec les armatures du condensateur K par l'intermédiaire d'un circuit aussi court que possible (124^{cm}) comprenant un rhéostat à sulfate de cuivre R. L'étincelle du déflagrateur est énergiquement soufflée de manière à transformer le courant à haut voltage du transformateur en une série de décharges disruptives du condensateur K [3].

» C'est l'étincelle même de décharge du condensateur qui sert de source à la lumière : on ne pourrait faire aucune mesure en employant les sources de lumière usuelles.

» La lentille convergente L_1 rend le faisceau lumineux cylindrique pour lui faire traverser l'intervalle des lames du condensateur (miroir M_1 enlevé). D'autre part, en mettant en place le miroir M_1, le système des deux lentilles convergentes L_2, L_3 et des quatre miroirs plans M_2, M_3, M_4, M_1 ramènera au condensateur la lumière de l'étincelle.

» En déplaçant l'ensemble des deux miroirs M_2, M_3, on pourra faire varier la longueur du chemin $EM_2M_3M_4M_1$ que parcourt la lumière de l'étincelle avant d'arriver au condensateur K.

» 3. On mesure la biréfringence du diélectrique par la méthode photométrique d'analyse de la lumière elliptique [4]. Le condensateur est placé entre un polariseur N_1 à 45° sur le plan des lames, et un analyseur formé d'un biréfringent B parallèle au

(1) Blondlot, *Journal de Physique*, t. VII, p. 91; 1888.
(2) J. Lemoine, *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 835; 1896.
(3) H. Abraham, *Comptes rendus*, t. CXXVIII, p. 991; 1899.
(4) Mascart, *Optique*, t. II, p. 66.

polariseur, suivi d'un nicol N_2. On observe avec un viseur V les deux images fournies par ce système. Par une rotation convenable du nicol N_2, on peut amener ces images à avoir même intensité : cette rotation mesure la différence de phase *moyenne* due au phénomène de Kerr pendant la durée du passage du flux lumineux dans le condensateur K.

» 4. Ce dispositif permet de mesurer l'intensité du phénomène de Kerr à des époques différentes. La première mesure, faite en enlevant le miroir M_1, donne la valeur du phénomène à l'instant même où éclate l'étincelle E, ou, du moins, au bout du temps qu'il faut à la lumière pour parcourir le chemin EK, qui est de 20^{cm}.

» Dans les mesures suivantes, M_1 étant en place, on peut faire croître à volonté le temps qui s'écoule entre la production de l'étincelle et l'instant où la lumière traverse K : il n'y a qu'à reculer progressivement les miroirs M_2, M_3. De cette manière on arrive, en quelque sorte, à construire la courbe du phénomène en fonction du temps ; un retard de 1^m correspondant à un trois cent millionième de seconde.

» 5. Voici les résultats d'une expérience :

Chemin parcouru.	Rotation du nicol.
cm	o
20	17,3
100	8,7
400 et au delà	non mesurable

» La comparaison de ces mesures montre que, pour trouver le phénomène électro-optique réduit de moitié, il suffit que la lumière arrive avec un retard de 80^{cm}, c'est-à-dire de *un quatre cent millionième de seconde*. Ce temps est *dix mille fois* plus faible que la limite trouvée autrefois par M. Blondlot. »

CHIMIE. — *Sur les états isomériques de l'acétate chromique. Acétate normal. Acétate anormal violet monoacide*. Note de M. A. **Recoura**.

« Dans un Mémoire précédent (*Comptes rendus*, 17 juillet 1899), j'ai établi l'existence de quatre formes isomères de l'acétate chromique $Cr(C^2H^3O^2)^3$ qui se produisent par les transformations spontanées successives de sa dissolution. De ces quatre isomères, le premier, *l'acétate normal*, est un sel métallique ordinaire ; les trois autres ne sont pas des sels de chrome, car les alcalis n'y produisent pas de précipité ; le chrome y est

engagé dans un radical. Dans l'un, *l'acétate anormal violet biacide*, une des trois molécules d'acide acétique est dissimulée et engagée dans le radical avec le chrome; les deux autres molécules font la double décomposition avec les réactifs. Dans les deux autres isomères, *l'acétate anormal violet monoacide* et *l'acétate anormal vert monoacide*, deux des trois molécules d'acide acétique sont dissimulées. Je vais montrer maintenant comment j'ai isolé ces corps et comment j'ai établi leurs fonctions.

» *Acétate normal.* — La dissolution d'acétate normal, préparée comme je l'ai indiqué, se transforme avec une rapidité telle qu'on ne peut songer à en extraire le sel par évaporation. Voici comment je prépare l'acétate solide. L'hydrate chromique, précipité du chlorure par l'ammoniaque, est essoré à la trompe, de façon à en retirer la presque totalité de l'eau qui l'imprègne; puis on le mélange avec la quantité équivalente d'acide acétique cristallisable. La combinaison se produit avec dégagement de chaleur. On obtient ainsi une bouillie cristalline, qu'on essore aussitôt à la trompe pour en séparer l'eau-mère. On étend la substance solide sur des plaques de porcelaine poreuse, qu'on abandonne dans une cloche sèche.

» L'acétate ainsi obtenu est une poudre *gris lilas*, qui se dissout dans l'eau en donnant une dissolution *vert jaunâtre*, identique à la dissolution obtenue par double décomposition entre le sulfate violet de chrome et l'acétate de baryum. Elle se transforme avec une très grande rapidité en la dissolution violette d'acétate anormal. L'analyse de cette substance conduit à la formule $Cr(C^2H^3O^2)^3, H^2O$.

Cr dosé à l'état de Cr^2O^3	1 atome
$C^2H^4O^2$ dosé alcalimétriquement............	$2^{mol},997$
H^2O par différence	$4^{mol},963$

» L'acétate normal est insoluble dans l'acide acétique. Dans le Mémoire précédent, j'ai fait l'étude de sa dissolution et montré qu'il se comporte comme un sel métallique ordinaire.

» *Acétate violet anormal monoacide.* — Avant d'étudier l'acétate anormal biacide, qui dans l'ordre des transformations succède à l'acétate normal, j'étudierai d'abord le troisième isomère, l'acétate anormal violet monoacide, dont l'histoire est plus simple. Pour obtenir ce corps à l'état solide, il suffit d'abandonner la dissolution violette d'acétate chromique à l'évaporation spontanée sous une cloche, en présence d'acide sulfurique et d'acide acétique cristallisable. On obtient comme résidu de l'évaporation une substance constituée par des lamelles minces, brillantes, vitreuses, violettes. La substance conservée dans ces conditions, jusqu'à ce qu'elle ne change plus de poids, a pour composition $Cr(C^2H^3O^2)^3, H^2O$.

Cr dosé à l'état de Cr^2O^3	1 atome
$C^2H^4O^2$ dosé alcalimétriquement	3^{mol}
H^2O par différence	$0^{mol},93$

» *Ce composé solide, quand on l'abandonne à l'air, perd lentement de l'acide acétique. Cette perte peut aller jusqu'à une molécule.* C'est pour cette

raison qu'il faut évaporer sa dissolution dans une atmosphère saturée de vapeurs d'acide acétique. Il est très soluble dans l'eau. Sa dissolution est violette.

» *Ce composé n'est pas un sel de chrome; car les alcalis ne produisent dans sa dissolution aucun précipité, à froid.* Le chrome est donc engagé dans un radical très stable. *Des trois radicaux acides qu'il renferme, deux ne peuvent être déplacés, ni par les alcalis, ni par les acides forts,* et sont par conséquent engagés dans le radical chromique; le troisième, au contraire, peut se combiner avec les alcalis : si, en effet, à la dissolution renfermant une molécule du composé et additionnée de phtaléine du phénol, on ajoute progressivement de la soude, la liqueur, qui reste limpide, vire au rouge quand on a versé une molécule de soude, comme le ferait un acide monobasique; la soude que l'on ajoute ensuite ne produit aucune modification. J'ai constaté également, par des mesures calorimétriques, que je ne puis exposer ici, que le radical chromique n'est pas attaqué par l'acide sulfurique.

» L'étude calorimétrique donne des renseignements intéressants sur la fonction de ce composé. Si à la dissolution renfermant une molécule du composé on ajoute une molécule de soude, on observe un dégagement de chaleur de $13^{Cal},25$. Or une molécule d'acide acétique libre, neutralisée par la soude dans les mêmes conditions, donne un dégagement de chaleur très voisin, $13^{Cal},40$. Je me suis assuré, par des mesures variées, que cette petite différence n'est pas due à des erreurs d'expérience, qu'elle est réelle et que, par conséquent, la troisième molécule d'acide acétique du composé n'est pas mise en liberté par le fait de la dissolution, comme on serait tenté de le croire au premier abord en présence de ces deux résultats très voisins. Ainsi donc la troisième molécule d'acide acétique du composé dissous est bien combinée, comme elle l'est dans le composé solide; mais, quand on la neutralise par la soude, il se produit un dégagement de chaleur presque égal à la chaleur de neutralisation de l'acide acétique libre (les acides chromosulfuriques se comportent d'une façon analogue).

» On est par là immédiatement conduit à penser, en rapprochant ce fait des autres propriétés, que, dans ce composé chromique, ce troisième radical acide, quoique susceptible de faire la double décomposition, n'est pas uni au chrome comme un radical acide est uni au métal dans un sel ordinaire, mais que ce composé $Cr(C^2H^3O^2)^3$ est plutôt un acide monobasique à radical complexe $Cr(C^2H^3O^2)^2C^2H^4O^2$, dont la chaleur de neutralisation par la soude est presque égale à celle d'une molécule d'acide acétique.

» Cette hypothèse est pleinement vérifiée par la cryoscopie. En effet, si ce composé est un acide monobasique, quand à une molécule on ajoute une molécule de soude, on obtient *une* molécule du sel

$$Cr(C^2H^3O^2)^2C^2H^3NaO^2.$$

Si, au contraire, l'hypothèse n'est pas exacte, on a, après la neutralisation, *deux molécules séparées* $C^2H^3NaO^2$ et $Cr(C^2H^3O^2)^2$. Or, d'après les mesures cryoscopiques que j'ai faites, en prenant comme dissolvant l'eau, on obtient les abaissements moléculaires suivants :

Acide acétique	19,2	différence : 17,4
Acétate de soude	36,6	
$Cr(C^2H^3O^2)^3$	22,1	différence : 17,4
$Cr(C^2H^3O^2)^3 + NaOH$	39,5	

On voit immédiatement, en comparant ces nombres, que la liqueur chromique neutralisée par la soude ne peut pas renfermer deux molécules distinctes, dont une d'acétate de soude, puisque celle-ci à elle seule produirait un abaissement moléculaire de 36,6. On remarquera, en outre, qu'il y a exactement la même différence 17,4 entre l'abaissement moléculaire de l'acétate de soude et celui de l'acide acétique, qu'entre l'abaissement moléculaire du composé chromique neutralisé par la soude et celui du même composé non neutralisé. On est donc bien en droit de conclure que, comme le faisaient prévoir les mesures thermochimiques et les autres propriétés, *l'acétate anormal violet monoacide se comporte comme un acide monobasique à radical complexe*.

» Si l'on rapproche ceci du fait que j'ai signalé, que le composé solide exposé à l'air perd peu à peu une molécule d'acide acétique, on doit en conclure que cet acide complexe doit être représenté par la formule $[Cr(C^2H^3O^2)^2]C^2H^4O^2, 2H^2O$, c'est-à-dire qu'il résulte de l'union du radical $Cr(C^2H^3O^2)^2$ avec une molécule d'acide acétique. Je l'appelle *acide chromo-mono-acétique*.

» Dans une prochaine Communication, j'étudierai les deux autres isomères de l'acétate chromique. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sels basiques mixtes argento-cuivriques.* Note de M. PAUL SABATIER.

« I. *Nitrates.* — Dans une Communication antérieure (*Comptes rendus*, p. 175, t. CXXV ; 1897), j'ai indiqué que l'hydrate cuivrique, mis au con-

tact d'une solution moyennement concentrée de nitrate d'argent, se transforme peu à peu en un sel basique mixte $3Cu(OH)^2, 2AgAzO^3$, bleu violacé, bien cristallisé en beaux prismes allongés.

» Ce même composé se produit quand on oppose à molécules égales l'oxyde d'argent et une solution de nitrate cuivrique.

» En faisant varier les conditions de la première réaction, j'ai trouvé que le sel précédent n'est pas le seul qui puisse prendre naissance.

» Dans des solutions très diluées de nitrate d'argent (ayant moins de 7gr d'argent par litre), l'hydrate cuivrique demeure à peu près inaltéré.

» Dans des solutions moyennes de nitrate (telles que les liqueurs normales ou demi-normales), l'hydrate cuivrique bleu, sous ses diverses formes, se transforme lentement dans le sel cristallisé déjà décrit $3Cu(OH)^2, 2AgAzO^3$.

» Mais l'hydrate brun $Cu^4H^2O^5$ [1] ne se transforme qu'avec une extrême lenteur.

» Dans les solutions très concentrées de nitrate d'argent, les hydrates cuivriques bleus se transforment très vite, et l'hydrate brun lui-même ne tarde pas à se changer en cristaux aciculaires très fins, de couleur bleu clair.

» L'eau les dissocie facilement, avec séparation de nitrate d'argent. Lavés rapidement et séchés à l'air, ils répondent à la formule $2Cu(OH)^2, 2AgAzO^3$.

» Ce sel se forme plus vite à chaud qu'à froid dans les liqueurs saturées d'azotate d'argent, et alors quelques heures suffisent pour obtenir avec l'hydrate noir une transformation très avancée.

» II. *Chlorate.* — Les hydrates cuivriques bleus, mis au contact d'une solution concentrée de chlorate d'argent, se changent assez rapidement en une poudre lourde d'un beau bleu, qui apparaît au microscope constituée par de belles lames prismatiques légèrement obliques. Ces cristaux, essorés rapidement, correspondent à la formule $2Cu(OH)^2, 2AgClO^3$.

» Je suis arrivé au même composé, en abandonnant une solution de chlorate cuivrique au contact d'une molécule d'oxyde d'argent :

$$2Cu(ClO^3)^2 + 2Ag^2O + 2H^2O = 2Cu(OH)^2, 2AgClO^3 + 2AgClO^3.$$

» En employant une faible dose d'oxyde d'argent, on n'obtient pas de sel mixte, mais, de même que dans le cas du nitrate, tout l'oxyde d'argent se dissout en déplaçant l'hydrate cuivrique qui passe à l'état de chlorate basique cristallisé bleu verdâtre :

$$4Cu(ClO^3)^2 + 3Ag^2O + 3H^2O = 3Cu(OH)^2, Cu(ClO^3)^2 + 6AgClO^3.$$

» Pour une dose d'oxyde d'argent comprise entre $\frac{3}{4}$ de molécule et 1 molécule, les deux réactions précédentes se produisent à la fois.

» Pour une dose supérieure à une molécule, une partie de l'oxyde d'argent demeure

---

[1] Voir à ce sujet ma Communication (*Comptes rendus*, t. CXXV, p. 101).

inaltérée et mêlée au sel mixte. Le phénomène est donc analogue à celui qu'avait donné le nitrate (*loc. cit.*)

» III. *Sulfates.* — L'hydrate cuivrique bleu stable, récemment préparé selon les indications de Péligot, étant mis au contact d'une solution saturée de sulfate d'argent, se change lentement en une poudre cristalline bleue, qui apparaît au microscope formée de beaux prismes courts, épais, et très inclinés. Ils correspondent à la formule

$$3Cu(OH)^2, \quad SO^4Ag^2.$$

» L'hydrate cuivrique bleu, récemment précipité par la potasse diluée, étant placé dans une solution maintenue saturée de sulfate d'argent, s'y transforme promptement en une masse volumineuse bleu pâle, constituée par des aiguilles très allongées; c'est un autre hydrate du même sel, savoir :

$$3Cu(OH)^2, \quad SO^4Ag^2, \quad 3H^2O.$$

» L'hydrate cuivrique noir n'avait, après plusieurs mois, subi dans le sulfate d'argent aucune transformation appréciable.

» IV. *Hyposulfate.* — L'hydrate cuivrique bleu, placé dans une solution d'hyposulfate d'argent, se change assez rapidement en une matière floconneuse violacée, très volumineuse, d'hyposulfate basique mixte, qui, séparée aussi parfaitement que possible de son eau-mère, et séchée à l'air, répond à la formule

$$2Cu(OH)^2Ag^2S^2O^6.$$

» Le sel est souillé d'un léger excès d'hyposulfate d'argent.

» Le même composé peut être réalisé par la marche inverse à partir de l'hyposulfate cuivrique. Une petite quantité d'oxyde d'argent précipite seulement de l'hyposulfate basique vert de cuivre $3Cu(OH)^2CuS^2O^6$. En ajoutant peu à peu de très petites doses d'oxyde d'argent, on voit à un certain moment, le précipité changer d'aspect : il devient floconneux et violacé. C'est le sel basique mixte.

» V. En résumé, par le contact direct de l'hydrate cuivrique avec des solutions argentiques, on arrive à des sels basiques mixtes, qui dérivent de deux types distincts :

» Tricuivrique (nitrate, sulfate);

» Bicuivrique (nitrate, chlorate, hyposulfate).

» Sauf pour le sulfate, où la très faible solubilité du sel d'argent oppose un obstacle, ces sels peuvent être également obtenus, dans certaines conditions, par l'action de l'oxyde d'argent sur les sels cuivriques. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la purification de l'iridium* (1). Note de M. E. LEIDIÉ, présentée par M. Troost.

« Lorsqu'on purifie l'iridium industriel par la méthode de Sainte-Claire Deville et Debray (fusion du métal avec le plomb) on arrive, en épuisant méthodiquement par divers acides le produit de cette fusion, à lui enlever facilement et complètement le platine, le palladium, l'argent, le cuivre et le plomb; l'iridium résiduel retient, ainsi que l'ont fait constater les auteurs de la méthode, le ruthénium et le fer de l'alliage, ainsi que du rhodium et de l'osmium suivant la provenance du métal à purifier.

» C'est à ce cas particulier que s'adresse la méthode dont je vais exposer le résumé; elle est moins longue et moins délicate à effectuer que la méthode par voie sèche; bien qu'elle soit basée sur la transformation préalable des métaux en chlorures et sur l'emploi systématique de l'azotite de sodium, elle n'a rien de commun avec l'ancienne méthode de Gibbs (2), dont j'ai démontré l'inexactitude à propos des azotites doubles du rhodium (3). Voici en quoi consiste cette méthode.

« L'iridium finement pulvérisé et mélangé avec deux fois son poids de chlorure de sodium fondu est chauffé dans un courant de chlore sec, à la température du rouge naissant. Le produit de la réaction étant refroidi, on le traite par un poids d'eau distillée, légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique qui doit être égal à vingt-cinq ou trente fois le poids de l'iridium employé. La dissolution filtrée est portée à la température de 50° à 60°, et additionnée peu à peu d'azotite de sodium jusqu'à ce qu'elle cesse de dégager des vapeurs nitreuses et qu'elle soit devenue neutre au tournesol; à ce moment, on y ajoute avec précautions (à cause du dégagement gazeux qui se produit quand il y a de l'osmium) assez de carbonate de sodium pour qu'elle ait une réaction franchement alcaline au tournesol; enfin, on ajoute à nouveau un léger excès d'azotite de sodium et l'on porte quelques instants à l'ébullition; on laisse refroidir et l'on filtre.

« Dans ces conditions, on a précipité complètement le fer de l'alliage avec le plomb qui peut résulter d'une fusion défectueuse sous forme d'oxydes, et l'or à l'état métallique. La dissolution renferme le ruthénium, le rhodium, l'iridium à l'état d'azotites doubles

$$Ru^2(AzO^2)^6, 4AzO^2Na — Rh^2(AzO^2)^6, 6AzO^2Na — Ir^2(AzO^2)^6, 6AzO^2Na,$$

ainsi que l'osmium à l'état d'osmiate : OsO^4Na^2.

---

(1) Travail effectué au laboratoire de Chimie de l'École Normale supérieure.

(2) GIBBS (W), *Journ. für pr. Chem.*, t. XCI, p. 175 et t. XCIV, p. 10.

(3) LEIDIÉ (E.), *Comptes rendus*, t. CXI, p. 106.

» Pour éliminer le ruthénium et l'osmium, on les transforme en peroxydes RuO^4 et OsO^4 volatils. Pour cela, on additionne le liquide d'un excès de soude, on le place dans un appareil distillatoire semblable à celui qui sert à la volatilisation du peroxyde de ruthénium, et l'on y fait passer un courant de chlore en refroidissant; il se fait un hypochlorite alcalin et, par suite, les peroxydes RuO^4 et OsO^4 prennent naissance. On laisse le liquide se réchauffer, puis on élève légèrement sa température en y faisant passer un courant de chlore assez rapide : les peroxydes RuO^4 et OsO^4 sont complètement éliminés; ils sont condensés d'abord dans un récipient refroidi, puis dans un flacon laveur renfermant de la potasse.

» Les azotites de rhodium et d'iridium qui restent dans la liqueur sont détruits, ainsi que le chlorate et l'azotate alcalins qui les accompagnent, par des évaporations à siccité, effectuées en présence d'un excès d'acide chlorhydrique et répétées plusieurs fois; ils se transforment ainsi en chlorures doubles $Rh^2Cl^6, 6NaCl$, et $IrCl^4, 2NaCl$. On dissout la masse saline dans de l'eau froide chargée de chlore et l'on fait cristalliser pour séparer la plus grande partie du chlorure de sodium formé dans le cours des opérations et qui se sépare le premier. Les cristaux qui se forment les derniers sont un mélange de ces deux chlorures doubles; on les essore et on les dessèche complètement à 105°. On les chauffe alors, pendant trois à quatre heures, au milieu d'un courant de chlore sec à la température de 440° (étuve à vapeur de soufre). La matière refroidie est alors traitée par de l'eau froide chargée de chlore : le chlorure double de rhodium s'est dédoublé en chlorure de sodium et en sesquichlorure Rh^2Cl^6 insoluble dans l'eau, comme celui qui est préparé par voie sèche à haute température. On sépare celui-ci par filtration [1].

» Quant au sel d'iridium, il est resté inaltéré et se trouve dans la liqueur sous forme de chloroiridate $IrCl^4, 2NaCl$, accompagné de l'excès de chlorure de sodium; au moyen d'un excès de chlorure d'ammonium, on le précipite à l'état de chloroiridate $IrCl^4, 2AzH^4Cl$ insoluble dans ces conditions; on lave celui-ci avec une solution concentrée de sel ammoniac, on le sèche, on le décompose au rouge dans un courant d'hydrogène, et on le laisse refroidir dans un courant de gaz acide carbonique; on obtient ainsi l'iridium pur.

» Je me propose de généraliser cette méthode, et de l'employer à la séparation des métaux du platine par voie humide. »

---

(1) Pour réussir dans cette opération, il faut absolument : 1° éviter la présence d'un excès de chlorure de sodium; celui-ci donne, en effet, de la stabilité au chlorure double de rhodium qui se décompose difficilement au milieu d'une masse de chlorure de sodium fondue, et qui passerait en dissolution avec le chloroiridate; 2° opérer sur un sel parfaitement desséché et avec du chlore absolument sec; en effet, le chlore, en présence de la vapeur d'eau, donne de l'acide chlorhydrique : or, le chloroiridate $IrCl^4, 2NaCl$, chauffé à 440° dans du gaz acide chlorhydrique, se décompose et donne $Ir^2Cl^6, 6NaCl$ soluble et Ir^2Cl^6 insoluble qui resterait avec le sesquichlorure de rhodium Rh^2Cl^6.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un azotite double de ruthénium et de potassium* [1]. Note de M. L. **Brizard**, présentée par M. Troost.

« Deux azotites doubles de ruthénium et de potassium ont été décrits jusqu'ici, d'abord par MM. Joly et Vèzes [2], puis par MM. Joly et Leidié [3]. Ces deux sels, qui ont respectivement pour formules $Ru^2(AzO^2)^6$, $4AzO^2K$ et $Ru^2O(AzO^2)^4$, $8AzO^2K$, sont liés très étroitement au chlorure double nitrosé $RuAzOCl^3$, $2KCl$; en effet, d'une part, on peut les obtenir tous deux par l'action de l'azotite de potassium sur ce chlorure double nitrosé, et, d'autre part, tous deux sont ramenés par l'acide chlorhydrique à l'état de chlorure double nitrosé.

» J'ai obtenu un nouvel azotite double de ruthénium et de potassium, tout différent des précédents, et dont l'étude m'a paru offrir quelque intérêt en raison des relations qu'il présente avec un chlorure double complexe $Ru^2.H^2.AzO.Cl^3$, $3KCl$, $2HCl$ que j'ai décrit antérieurement [4]; ces relations sont analogues aux précédentes, c'est-à-dire que, d'une part, le nouvel azotite double peut s'obtenir par l'action de l'azotite de potassium sur ce chlorure double complexe, et, d'autre part, par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'azotite double, on obtient de nouveau le chlorure complexe.

» Pour préparer cet azotite, on traite une solution étendue et tiède du chlorure double complexe, légèrement acidulé à l'acide chlorhydrique, par de l'azotite de potassium que l'on ajoute par petites portions jusqu'à ce que tout dégagement de vapeurs nitreuses ait cessé de se produire; la liqueur, primitivement rouge, est devenue jaune orangé; concentrée à l'étuve, elle laisse déposer par refroidissement des cristaux de même couleur, dont la longueur peut atteindre un demi-centimètre.

» L'analyse montre que la composition de ces cristaux, séchés à froid sur du papier à filtre, peut être représentée par la formule :

$$Ru^2.H^2.(AzO^2)^4,\quad 3AzO^2K,\quad 4H^2O.$$

» Ils sont très solubles dans l'eau, presque insolubles dans une solution concentrée

---

[1] Travail fait au laboratoire de Chimie de l'École Normale supérieure.
[2] *Comptes rendus,* t. CIX, p. 667.
[3] *Ibid.,* t. CXVIII, p. 468.
[4] *Ibid.,* t. CXXII, p. 730.

de chlorure de potassium; ils cristallisent mieux dans une solution de ce dernier que dans l'eau pure; leur solution aqueuse, très stable à la température ordinaire, ne commence à subir une faible décomposition qu'après une longue ébullition.

» Sous l'action de la chaleur, ces cristaux perdent 4 molécules d'eau à 100°, sans subir, d'ailleurs, la moindre trace de décomposition; ce n'est qu'à une température peu inférieure à 360° qu'ils commencent à noircir et à se décomposer; à 360°, dans le vide, la décomposition est complète; il se produit un dégagement de vapeur d'eau, d'azote et de bioxyde d'azote, et il reste un résidu solide qui est un mélange d'azotite de potassium et d'une matière noire insoluble dans l'eau bouillante contenant tout le ruthénium; cette matière, qui contient un peu de potassium, paraît être un mélange; je me propose de l'étudier ultérieurement.

» L'action de l'acide chlorhydrique reproduit, comme il a été dit plus haut, le chlorure double complexe qui a servi de point de départ pour la préparation de l'azotite. Cette réaction, très lente à froid, devient plus rapide à l'ébullition; elle peut être formulée :

$$Ru^2H^2(AzO^2)^4, 3AzO^2K + 8HCl$$
$$= Ru^2.H^2.AzO.Cl^3, 3KCl, 2HCl + 2AzO + 4AzO^2 + 3H^2O.$$

» Si la liqueur a été maintenue quelque temps à l'ébullition, le chlorure complexe ainsi obtenu n'est pas pur; il est mélangé d'un peu de sesquichlorure double $Ru^2Cl^6, 4KCl$ dont la formation s'explique facilement par l'action des vapeurs nitreuses sur l'hydrogène lié au ruthénium; cette explication est, d'ailleurs, confirmée par le fait que, si l'on effectue la réaction précédente en présence d'une assez forte proportion de chlorure d'ammonium qui détruit les vapeurs nitreuses, on obtient le chlorure complexe absolument pur. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les propriétés réductrices du bore et de l'aluminium.* Note de MM. **Duboin** et **Gauthier**, présentée par M. Troost.

« Les expériences récentes de M. Goldschmidt ont appelé l'attention sur la facilité avec laquelle on peut obtenir les métaux par réduction de leurs oxydes au moyen de l'aluminium en poudre. Dans ces expériences le métal se trouve ordinairement mélangé d'un excès d'alumine qui a été portée à une température très élevée.

» Comme cette alumine est très réfractaire à l'influence des réactifs nous avons pensé qu'il y avait intérêt à signaler le résultat de l'action du chlore, du brome, de l'iode sur le mélange qui résulte de la préparation du bore et du silicium par ce procédé.

» L'aluminium réagit énergiquement sur l'acide borique fondu et pulvérisé. Un mélange de 54 parties d'aluminium et de 70 parties d'acide borique fondu et pulvérisé que l'on allume en un point au moyen du dard du chalumeau à gaz d'éclairage et d'oxygène continue à brûler rapidement avec un éclat très vif. On peut d'ailleurs allumer le mélange au moyen d'un fil de magnésium, mais l'expérience demande alors quelques tâtonnements. Il en est de même quand l'on emploie du magnésium en poudre, comme l'a indiqué M. Vigouroux pour la préparation du silicium. On peut encore employer un mélange d'aluminium et d'un oxyde dégageant beaucoup de chaleur, comme l'a indiqué M. Goldschmidt. Il est tel de ces mélanges, celui de bioxyde de baryum et d'aluminium par exemple, qui s'allume simplement avec une allumette. Mais ce dernier mélange, pour le cas qui nous occupe, brûle trop vite.

» On peut faire l'expérience sous une forme curieuse en donnant au mélange une forme conique et en l'allumant par côtés; le phénomène présente alors beaucoup d'analogies avec ce qui se passe dans une éruption volcanique : on voit apparaître une véritable coulée de lave, et comme la masse se boursoufle pendant la réaction, lorsque l'expérience est terminée il s'est formé une véritable mer de lave comme celles qu'on aperçoit aux environs des cratères d'Auvergne. C'est une très belle expérience de cours.

» Avec un mélange de silice et d'aluminium, l'expérience est moins brillante; la masse ne continue à réagir d'elle-même que lorsquelle a été bien allumée à l'aide du chalumeau.

» C'est le résidu brut de ces expériences que nous avons soumis à l'influence des principaux réactifs.

» Sur le mélange intime d'alumine et de bore placé dans un tube de porcelaine chauffé au rouge sombre, nous avons fait passer un courant prolongé de chlore : il s'est formé du chlorure d'aluminium et il restait dans le tube de l'acide borique

» Dans les mêmes conditions, le brome a donné un résultat identique.

» Avec l'iode entraîné par un courant d'hydrogène, nous avons obtenu de l'iodure d'aluminium.

» L'acide sulfhydrique a donné les sulfures de bore; nous avons pu condenser, dans un matras entouré d'un mélange réfrigérant, beaucoup de sulfure B^2S^3, qu'on a d'ailleurs, à l'état cristallisé, dans les parties froides du tube.

» Le mélange de silicium et d'alumine s'est comporté de la même façon; nous avons de plus constaté que l'action de l'acide chlorhydrique sur le mélange chauffé au rouge vif donne surtout du chlorure d'aluminium et ne peut nullement être utilisée pour préparer le chlorure de silicium et le silico-chloroforme.

» En résumé, le bore et le silicium mélangés intimement avec l'alumine se comportent comme le carbone dans les circonstances décrites ici, où l'alumine a été portée à une température très élevée. Étant données, d'une part, l'action directe du chlore et du brome sur le bore et le silicium, d'autre part, la résistance des réactifs vis-à-vis de l'alumine fortement calcinée, ces résultats nous ont paru intéressants à signaler. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation du propylglycol par l'eau de brome.* Note de M. **André Kling** [1], présentée par M. Troost.

« Dans une Note précédente [2] j'ai indiqué que, sous l'influence de la bactérie du sorbose, le propylglycol était oxydé et transformé en un produit réducteur. De nouvelles expériences m'ont prouvé que c'était la fonction alcool secondaire qui s'oxydait et que, dans ces conditions, il se formait de l'acétol : l'étude complète de cette transformation fera, du reste, l'objet d'une Communication ultérieure.

» J'ai voulu rechercher si le procédé qui avait permis à M. de Pechmann [3] d'obtenir des dicétones avec les glycols bisecondaires ne me conduirait pas, dans le cas du propylglycol (propane diol. 1.2), au même résultat que la bactérie du sorbose.

» Dans ce but, un mélange de 1 molécule de propylglycol et de 2 atomes de Br, à l'état d'eau de brome, a été exposé aux rayons solaires.

» Au bout de quelque temps le mélange se décolore; lorsqu'il a complètement perdu sa teinte rouge on achève sa décoloration avec quelques gouttes de solution de bisulfite de soude; puis, l'acide bromhydrique formé dans la réaction est saturé par le carbonate de soude et l'on distille sous pression réduite.

» Le liquide passé à la distillation réduit énergiquement la liqueur de Fehling, surtout à chaud, et donne avec l'acétate de phénylhydrazine un précipité jaune : c'est l'osazone du méthylglyoxal, fondant à 145°. Ce liquide distillé est alors traité par le chlorhydrate d'hydroxylamine et le bicarbonate de soude, en quantités exactement nécessaires, puis évaporé sous pression réduite vers 70°. En reprenant par l'éther le résidu de cette évaporation, on obtient une solution qui, abandonnée dans le vide en présence de SO^4H^2, fournit un sirop épais constitué par l'oxime de l'acétol en surfusion. En effet, ce sirop, ayant été longuement trituré en présence d'un cristal de l'oxime de l'acétol obtenue synthétiquement, s'est pris en masse; après essorage du magma sur plaque poreuse et purification du produit par deux cristallisations dans le chloroforme bouillant, les cristaux obtenus ont été séchés dans le vide. Ils fondent à 70°-71°, ce qui les identifie avec l'oxime de l'acétol.

» L'eau de brome a donc agi comme oxydant vis-à-vis du propylgycol et l'oxydation

---

[1] Travail fait au laboratoire d'Enseignement et de Recherches chimiques de la Sorbonne.

[2] *Comptes rendus*, t. CXXVIII, p. 244.

[3] Pechmann, *D. ch. G.*, t. XXVIII, p. 2527.

a porté sur la fonction alcool secondaire. La réaction peut se formuler :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2OH \end{array} + O = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^2OH \end{array} + H^2O.$$

» C'est bien, en effet, l'eau de brome et non le brome dilué qui a agi, car des expériences tentées avec du propylglycol et du brome m'ont fourni des résultats d'un autre ordre et sur lesquels j'aurai l'occasion de revenir.

» Je vais rechercher les meilleures conditions de rendement en vue d'étendre ce procédé à la préparation générale des cétones-alcools primaires. »

THERMOCHIMIE. — *Sur quelques alcaloïdes de l'opium.* Note de M. Émile Leroy.

« Dans une Note précédente [1], j'ai présenté quelques données thermiques relatives à la morphine, je donne aujourd'hui les résultats de déterminations thermochimiques qui ont porté sur la codéine, la thébaïne, la papavérine et la narcotine, c'est-à-dire sur les principaux alcalis de l'opium.

I. Codéine : $C^{18}H^{21}AzO^3 + H^2O = 317$.

» 1° *Chaleur de combustion :*

A volume constant	$2325^{cal},8$
A pression constante	$2327^{cal},7$

» 2° *Chaleur d'hydratation.* — La codéine déshydratée dans l'étuve à 100° a été dissoute dans 1 équivalent de HCl

ce qui a dégagé	$+ 9^{cal},27$

la codéine hydratée dissoute de même

a dégagé	$+ 7^{cal},04$

d'où

$Cod + H^2O$ liq. = Cod hydratée	$+ 2^{cal},23$
$Cod + H^2O$ sol. = Cod hydratée	$+ 0^{cal},67$

» 3° *Chaleur de formation :*

$C^{18} + H^{21} + Az + O^3 + H^2O$ liq. = Cod cristallisée	$+94^{cal},4$
$C^{18} + H^{21} + Az + O^3$ = Cod anhydre	$+92^{cal},2$

[1] *Comptes rendus*, t. CXXVIII, p. 1107.

» 4° *Chaleur de dissolution.* — La codéine hydratée a été dissoute dans l'eau vers 15° (1 molécule dans 50^{lit} environ), mesure directe :

$$\text{Cod}\,H^2O + \text{eau} \ldots\ldots \quad -0^{Cal},68$$

» 5° *Chaleur de neutralisation.* — La codéine anhydre a été dissoute dans 1 équivalent de HCl dilué dans 10^{lit} d'eau vers 16°

$$\text{Cod sol.} + \text{HCl diss.} = \text{Cod HCl diss} \ldots\ldots \quad +9^{Cal},27$$

d'où

$$\text{Cod diss.} + \text{HCl diss.} = \text{Cod HCl diss} \ldots\ldots \quad +7^{Cal},72$$

Un second équivalent n'a dégagé que $+0^{Cal},08$.

» Une solution étendue de chlorhydrate de codéine, traitée par la potasse en quantité équivalente, a dégagé $+5^{Cal},80$; le déplacement de la codéine par la potasse est complet. Il n'en est pas de même avec l'ammoniaque : le dégagement de chaleur n'a été que de $4^{Cal},06$; il y a donc partage de l'acide entre les deux bases.

» 6° *Chlorhydrate de codéine :* $\text{Cod HCl}.2H^2O$.

$$\text{Chaleur de dissolution dans l'eau vers } 17° \ldots\ldots \quad -7^{Cal},79$$

» J'ai pu obtenir le sel anhydre parfaitement blanc et sans réaction alcaline, par dessiccation dans le vide à 100° :

$$\text{Chaleur de dissolution du sel anhydre} \ldots\ldots \quad -3^{Cal},07$$

» On en déduit pour la chaleur d'hydratation

$$\text{Cod HCl} + 2H^2O \text{ liq} \ldots\ldots \quad +4^{Cal},72$$
$$\text{Cod HCl} + 2H^2O \text{ sol} \ldots\ldots \quad +1^{Cal},60$$

et pour la chaleur de formation du sel anhydre

$$\text{Cod anhydre} + \text{HCl gaz.} = \text{Cod HCl sol} \ldots\ldots \quad +29^{Cal},74$$

» On sait que la codéine est un éther méthylique de la morphine. Les deux corps étant pris dans l'état anhydre, on trouve pour différence des chaleurs de combustion $179^{Cal},5$, valeur voisine de celles que présentent les éthers méthyliques dérivés des phénols.

» Au point de vue de l'intensité de la fonction basique, on doit remarquer que la codéine est une base plus forte que la morphine ($29^{Cal},74$ pour la formation du chlorhydrate solide, au lieu de $27^{Cal},97$); la disparition de la fonction phénolique par éthérification a donc pour effet, comme c'était du reste à prévoir, d'augmenter la force de la base.

II. — Thébaïne : $C^{19}H^{21}AzO^3 = 311$.

» 1° *Chaleur de combustion :*

$$\text{A volume constant} \ldots\ldots \quad 2439^{cal},9$$
$$\text{A pression constante} \ldots\ldots \quad 2441^{cal},8$$

d'où pour la chaleur de formation

$$C^{19} + H^{21} + Az + O^3 = \text{thébaïne} \ldots\ldots \quad +74^{Cal},6$$

» 2° *Chaleur de neutralisation.* — La thébaïne a été dissoute dans un équivalent de HCl dilué dans 10^{lit} d'eau vers 20°:

Tb sol. + HCl diss. = TbHCl diss. . . . . + $6^{Cal},93$.

» Deuxième équivalent de HCl, phénomène thermique insensible.

» On a vérifié ce nombre en précipitant la thébaïne par AzH^3.

» 3° *Chlorhydrate de thébaïne :* TbHCl. H^2O.

Chaleur de dissolution dans l'eau vers 20° (une molécule dans 10^{lit}). — $5^{Cal},21$.

Déshydraté dans le vide à 100°, le sel se dissout en dégageant. . . . . . + $0^{Cal},02$.

» On déduit de là la chaleur d'hydratation

TbHCl + H^2O liq. + $5^{Cal},23$

TbHCl + H^2O sol. + $3^{Cal},67$

et enfin la chaleur de formation du chlorhydrate solide

Tb sol. + HCl gaz. = TbHCl sol. + $24^{Cal},31$.

III. Papavérine : $C^{21}H^{21}AzO^4 = 339$.

1° *Chaleur de combustion :*

A volume constant . . . . $2477^{cal},2$

A pression constante . . . . $2478^{cal},8$

d'où la chaleur de formation

C^{20} + H^{21} + Az + O^4 = papavérine. . . . . + $131^{Cal},9$.

» *Chaleur de neutralisation.* — La papavérine cristallisée a été dissoute dans un équivalent de HCl dilué dans 10^{lit} d'eau vers 18° :

Pa + HCl diss. = PaHCl diss. . . . . + $4^{Cal},15$

» Deuxième équivalent de HCl, phénomène thermique insensible.

» Si l'on ajoute de l'ammoniaque à une solution de PaHCl, l'alcaloïde se précipite sous forme d'un liquide huileux, qui ne se transforme en cristaux qu'au bout d'un temps très long; cette précipitation par AzH^3 a dégagé + $7^{Cal},04$. On en déduit

Pa huileux = Pa cristallisé . . . . + $1^{Cal},26$

» 3° *Chlorhydrate de papavérine.* — Ce sel cristallise anhydre; sa chaleur de dissolution dans 15^{lit} d'eau environ vers 18° est de — $4^{Cal},93$.

» La chaleur de formation du sel solide est, par suite :

Pa crist. + HCl gaz. = PaHCl crist. . . . . + $26^{Cal},48$

IV. — Narcotine : $C^{22}H^{23}AzO^7 = 413$.

» 1° *Chaleur de combustion :*

A volume constant. . . . . $2643^{cal},8$

A pression constante. . . . . $2644^{cal},8$

d'où la chaleur de formation

$$C^{22} + H^{23} + Az + O^{7} = \text{Narcotine} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +223^{Cal},5$$

» 2° *Chaleur de neutralisation.* — On a trouvé :

No + HCl dissous (10^{lit}) = NoHCl dissous .... $+2^{Cal},33$ vers 16°
Deuxième équivalent de HCl................ $+0^{Cal},03$

» 3° *Chlorhydrate de narcotine.* — La dissolution de narcotine dans HCl dilué fournit par évaporation une masse gélatineuse; en reprenant par l'alcool chaud, on a obtenu de petits cristaux blancs, de formule $NoHCl.2\frac{1}{2}H^{2}O$. Le sel a été déshydraté dans le vide à 100° et dissous dans l'eau vers 18°:

NoHCl + eau (15^{lit}).................. $-1^{Cal},99$

d'où

No + HCl gaz. = NoHCl .... $+21^{Cal},72$

» Le Tableau suivant rapproche les nombres qui mesurent l'intensité de la fonction basique des alcaloïdes de l'opium que j'ai étudiés :

	Base solide.	
	HCl dissous, sel dissous.	HCl gazeux, sel solide.
	Cal	Cal
Codéine..................	9,27	29,74
Morphine.................	7,18	27,97
Thébaïne.................	6,93	24,31
Papavérine...............	4,15	26,48
Narcotine................	2,33	21,72

» L'ordre dans lequel ces bases se trouvent rangées est d'ailleurs conforme à leur action sur les réactifs colorés. La codéine, comme les bases fortes, agit sur la phtaléine du phénol et le tournesol; les alcaloïdes suivants n'agissent que sur le tournesol et, enfin, la narcotine est sans action sur ce réactif. »

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'élimination de l'azote et du phosphore chez les nourrissons.* Note de M. **Œchsner de Coninck** (1).

« J'ai étudié cette question en 1892 et 1893. Il s'agit ici d'enfants nourris à la mamelle; je n'avais pas cru devoir publier les résultats de mes analyses, mais je trouve, dans le *Zeitschrift für klinische Medicin,* un Mémoire

(1) Institut de Chimie de la Faculté des Sciences de Montpellier.

sur le même sujet de M. le Dr A. Keller. Cet auteur a obtenu des nombres presque identiques aux miens; je me décide donc à faire connaître ceux-ci.

» L'acide phosphorique a été dosé, dans mes recherches, d'après le procédé classique de Neubauer; l'azote total a été dosé, soit par la méthode de Kjeldahl, légèrement modifiée, soit par le procédé au plâtre sec et à l'acide oxalique; dans ce dernier cas, la combustion était menée très lentement.

» Voici les nombres trouvés dans douze expériences :

	Quantités d'urine des vingt-quatre heures.	Azote total. (Az).	Acide phosphorique (P^2O^5).	$\frac{Az}{P^2O^5}$.
	cc	mgr	mgr	
I	240	348	66,5	$\frac{1}{5,2}$
II	228	318	38	$\frac{1}{8}$
III	300	633	90	$\frac{1}{7}$
IV	146	660	107	$\frac{1}{6,1}$
V	228	680	65	$\frac{1}{10,4}$
VI	225	613	102,5	$\frac{1}{6}$
VII	428	452	41	$\frac{1}{11}$
VIII	176	324	43	$\frac{1}{7,5}$
IX	352	847	120	$\frac{1}{7}$
X	211	422	64	$\frac{1}{6,7}$
XI	524	640	82	$\frac{1}{7,8}$
XII	298	428	68	$\frac{1}{6,3}$

» Je vais maintenant indiquer quelques-uns des rapports $\frac{Az}{P^2O^5}$ que M. le Dr Keller a inscrits dans son Mémoire : $\frac{1}{5,8}$, $\frac{1}{8,8}$, $\frac{1}{7}$, $\frac{1}{10,8}$, $\frac{1}{6,2}$, $\frac{1}{7,1}$, $\frac{1}{7,8}$, etc.

» On le voit, c'est l'identité ou la presque identité entre les résultats de deux observateurs qui ont opéré à l'insu l'un de l'autre, à des époques très différentes, et sur des enfants de races différentes. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acide dichloro-3, 4-butanoïque.* Note de M. R. Lespieau, présentée par M. Henri Moissan.

« Dans une Note précédente (*Comptes rendus,* t. CXXVII, p. 965), après avoir décrit le nitrile résultant de l'action de l'acide prussique sur l'épichlorhydrine, j'indiquais comme formule probable de ce nouveau composé le symbole $CH^2Cl - CHOH\,CH^2 - CAz$. D'après le mode de formation de ce nitrile, cette hypothèse était très vraisemblable; on pouvait cependant imaginer un autre mode de fixation de l'acide prussique représenté par la

formule $CH^2Cl - \underset{\displaystyle CAz}{\underset{|}{CH}} - CH^2OH$. Or, j'ai pu, en procédant comme il va être dit, passer du nitrile en question à l'acide crotonique fondant à 72° ; c'est là un bon argument en faveur de la formule linéaire, car dans l'autre manière de voir on devrait arriver à l'acide métacrylique, isomère de l'acide crotonique, mais qui, fondant à 16°, ne saurait être confondu avec lui.

» *Nitrile dichlorobutanoïque.* — En faisant réagir le pentachlorure de phosphore sur le nitrile en solution éthérée maintenue froide, on obtient un nouveau nitrile qu'on purifie par des distillations fractionnées et des lavages au carbonate de soude. C'est un liquide incolore ayant pour densité, à 0° 1,314 ; bouillant à 113°-114° sous une pression de 25^{mm} de mercure. Les mesures cryoscopiques et les dosages de chlore et d'azote effectuées sur ce corps s'accordent bien de la formule $CH^2Cl.CHCl.CH^2CAz$.

» *Acide dichlorobutanoïque.* — Ce nitrile additionné d'acide chlorhydrique saturé à froid est chauffé au bain-marie vers 80°. On évapore ensuite le tout à la même température sous pression réduite. Il reste dans le ballon des cristaux de chlorure d'ammonium imprégnés du produit de la saponification du nitrile. On isole ce dernier en le dissolvant dans l'éther qui, par évaporation, abandonne un liquide cristallisant peu après. Les cristaux essorés sur une plaque poreuse, ou purifiés par distillation dans le vide, fondent à 49°-50°. Ils constituent un acide $CH^2Cl - CHCl.CH^2.CO^2H$ (cryoscopie 159; analyse : C, 30,48; H, 3,93; Cl, 44,82); on obtient le même acide en chauffant avec de l'acide chlorhydrique le nitrile $CH^2ClCH = CH - CAz$ qui sera décrit ultérieurement.

» L'éther éthylique de cet acide dichloré bout à 206°-209° sous une pression de 750^{mm} et à 92° sous 14^{mm}.

» *Passage à l'acide crotonique.* — En chauffant pendant quatre heures le nitrile $CH^2Cl.CHCl.CH^2.CAz$ au réfrigérant ascendant avec cinq molécules d'acide iodhydrique saturé à froid et un peu de phosphore rouge, on obtient un liquide très coloré et très acide, en même temps que des cristaux d'iodure d'ammonium.

» On neutralise par addition de carbonate de potasse et, pour se débarrasser de l'iode en excès, on chauffe quelque temps en présence d'amalgame de sodium. Puis on évapore presque à sec dans le vide sulfurique. Le magma solide obtenu est additionné d'alcool absolu, le tout est porté à l'ébullition puis filtré. La portion qu'abandonne l'alcool par évaporation est dissoute dans l'eau, additionnée d'acide chlorhydrique et soumise à des extractions à l'éther. Par évaporation de ce dissolvant on obtient un liquide fortement coloré; on le reprend avec de la ligroïne qui dissout la majeure partie mais laisse un résidu visqueux. La ligroïne étant chassée, on obtient des cristaux faciles à purifier. On les identifie avec l'acide crotonique. La cryoscopie indique 86 comme poids moléculaire, ce qui est le nombre théorique; la combustion a donné : H 7,41, C 55,48 au lieu de 6,97 et 55,81. La formule est donc $C^4H^6O^2$ et l'on n'a pas affaire à un isomère de l'acide crotonique, car le point de fusion du corps est bien 72°; en outre, en fixant deux atomes de brome on obtient un corps fondant à 85-87°. Or l'acide $CH^3\ CHBr\ CHBr\ CO^2H$ fond à 87°. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du brome sur le bromure d'isobutyle en présence du bromure d'aluminium anhydre et du chlorure d'aluminium.* Note de M. A. **Mouneyrat**, présentée par M. Armand Gautier.

« Dans deux Notes antérieures, communiquées à l'Académie, j'ai montré que le bromure d'aluminium anhydre ($AlBr^3$) était un agent de bromuration énergique dans les séries de l'éthène et du propane. J'ai été ainsi naturellement conduit à étudier l'action bromurante de ce composé dans la série du butane.

» Je suis parti du dérivé bromé le plus simple de cette série, c'est-à-dire du méthyl (2) -bromopropane (1) $CH^3 - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}} - CH^2Br$.

» Dans un ballon parfaitement sec, de 700^{cc} de capacité, surmonté d'un réfrigérant ascendant, on place 200^{gr} de bromure d'isobutyle que l'on porte à 50°-55°. A l'aide d'un entonnoir à brome, on ajoute, en mince filet, 60^{gr} d'une solution bromée au tiers de bromure d'aluminium anhydre ($Br = 40^{gr}$, $AlBr^3 = 20^{gr}$), puis, de la même façon et en agitant constamment le ballon, 320^{gr} de brome bien sec. On obtient dans ces conditions un dégagement rapide et continu de gaz bromhydrique que l'on recueille dans de l'eau distillée. L'opération est terminée en moins de deux heures; ce terme est, du reste, facile à reconnaître par la disparition complète de l'atmosphère brune du ballon. A ce moment, on laisse refroidir et l'on verse par petites portions les produits de la réaction dans de l'eau additionnée de glace et d'un peu d'acide bromhydrique; au fond de l'eau tombe une huile brunâtre lourde qu'on lave successivement à l'eau distillée et à la potasse faible. On la sèche sur du chlorure de calcium fondu, puis on la soumet à la distillation fractionnée dans le vide.

» On recueille ainsi tout d'abord du bromure d'isobutyle qui n'est pas entré en réaction, puis, sous 1^{cm},5 de pression :

» 1° Une faible quantité de bromure d'isobutylène passant entre 75°-78°.

» 2° La plus grande partie du résultat de cette bromuration passe sous cette pression entre 110°-114°. C'est un liquide incolore, très lourd, dont la densité à 16° = 2,188 et auquel l'analyse assigne la formule d'un tribromoisobutane ($C^4H^7Br^3$). Le rendement est de 50 à 60 pour 100 du rendement théorique par rapport à C^4H^9Br.

» Quelle est la constitution de ce dérivé tribromé?

» Traité au réfrigérant ascendant et à l'ébullition du bain-marie, par un excès de potasse alcoolique jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus de K Br, il donne par addition

d'eau une huile qui passe à 155°, sous la pression normale, et répond à un dibromoisobutène $C^4H^6Br^2$. Ce dernier composé, additionné d'un excès de brome et exposé au soleil, fixe deux atomes de cet halogène pour donner un tétrabromoisobutane $C^4H^6Br^4$ parfaitement cristallisé et fondant à 205° en perdant du brome.

» Or, Caventou (¹), d'une part, Norton et Williams (²), d'autre part, ont montré que, par addition de brome au bromure d'isocrotonyle $CH^3-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}=CHBr$, on obtenait le méthyl (2) -tribromopropane (1.1) (2) $CH^3-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}Br-CHBr^2$; puis ce dernier corps, traité par la potasse alcoolique, fournit le méthyl (2)-dibromopropène (1.1) $CH^3-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}=CBr^2$ bouillant à 155° sous 76^{cm}, lequel fixe encore, en présence d'un excès de brome et au soleil, deux atomes de cet halogène pour donner le méthyl (2) -tétrabromopropane (1.1.1) (2) $CH^3-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}Br-CBr^3$ fondant, avec perte de brome, à 205°.

» Une telle concordance montre que le dérivé tribromé que j'ai obtenu dans cette bromuration est le méthyl (2)-tribromopropane (1.1) (2) $CH^3-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}Br-CHBr^2$.

» 3° Entre 128°-135° sous $2^{cm},6$ de pression on recueille une faible quantité d'un tribromoisobutane isomère du précédent :

» 4° Au-dessus de 150°, sous cette même pression, on sépare une faible quantité d'un tétrabromoisobutane qui va être étudié plus loin.

» *Remarque.* — J'ai essayé, dans cette réaction, en employant, avec le bromure d'aluminium, les proportions théoriques de brome et de bromure d'isobutyle ($C^4H^4Br+Br^2$) de préparer avec de bons rendements le bromure d'isobutylène $CH^3-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}Br-CH^2Br$. Je n'ai pu y arriver, dans toutes les expériences que j'ai tentées soit en abaissant la température, soit en faisant varier les proportions de bromure d'aluminium : dans tous les cas je suis arrivé au méthyl (2) tribromopropane (1.1) (2) $CH^3-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}Br-CHBr^2$.

» J'ai alors songé à me servir du chlorure d'aluminium anhydre $AlCl^3$; cet agent est dans ce cas un bromurant énergique et, grâce à son emploi en faible quantité, j'ai pu préparer facilement, avec 50-55 pour 100 du rendement théorique, le bromure

---

(¹) Caventou, *Ann. Liebig*, t. CXXVII, p. 93.

(²) Norton et Williams, *Ann. Liebig*, t. IX, p. 89.

d'isobutylène $CH^3 - \underset{CH^3}{\underset{|}{C}}Br - CH^2Br$ bouillant, en perdant de l'acide bromhydrique, à 148°-149° sous la pression normale.

» Le méthyl (2)-tribromopropane $CH^3 - \underset{CH^3}{\underset{|}{C}}Br - CHBr^2$ bromé à son tour, en présence du bromure ou du chlorure d'aluminium anhydre, donne avec des rendements de 65 à 70 pour 100, du méthyl (2)-tétrabromopropane $CH^2Br - \underset{CH^3}{\underset{|}{C}}Br - CHBr^2$ bouillant à 159°-163°, sous $1^{cm},2$ de pression, et ayant pour densité 2,557 à 16°. »

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la composition de l'albumen de la graine de caroubier; production de galactose et de mannose par hydrolyse.* Note de MM. **Em. Bourquelot** et **H. Hérissey**.

« La graine de caroubier se compose d'un embryon jaunâtre, à cotylédons aplatis, recouvert sur chaque face par une calotte d'albumen corné et presque transparent; le tout renfermé dans un épisperme épais de couleur rouge marron.

» Lorsqu'on fait tremper cette graine dans l'eau, elle augmente beaucoup de volume, mais les parties qui la composent ne se gonflent pas uniformément; aussi peuvent-elles être alors séparées les unes des autres.

» L'albumen, en particulier, se sépare aisément; il a été étudié, il y a deux ans, par M. Effront (¹) et par M. H. Marlière (²). M. Effront l'a trouvé composé, pour les quatre cinquièmes environ, par un hydrate de carbone mucilagineux qu'il a désigné sous le nom de *caroubine*. La caroubine, traitée à chaud par l'acide sulfurique étendu, lui a donné un produit sucré, qu'il a considéré comme constitué par une nouvelle espèce de glucose, bien qu'il n'eût pas réussi à l'obtenir cristallisé, et qu'il a appelé *caroubinose*. M. Marlière, de son côté, a conclu de ses recherches sur le produit d'hydrolyse du même principe mucilagineux, et sans avoir, lui non plus, séparé de corps cristallisé, que ce produit est constitué par un mélange de dextrose, de lévulose et de galactose. Il dit d'ailleurs, dans son Mémoire, qu'il n'a pu obtenir, en traitant ce produit par la phénylhydrazine, d'hydrazone insoluble à froid : ce qui exclut toute idée que du

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXV, p. 38, 116 et 309; 1897.

(²) *La Cellule*, t. XIII, p. 7; 1897.

mannose puisse exister à côté des sucres précédents. Et cependant, quelques mois plus tard, M. Alb. van Ekenstein ([1]) retirait, du produit d'hydrolyse de la caroubine, du mannose cristallisé.

» En présence de ces données contradictoires, nous avons repris l'étude de la question. De nos recherches il ressort que le produit sucré que l'on obtient par une hydrolyse ménagée de l'albumen des graines de caroubier n'est pas constitué par un sucre nouveau, mais par un mélange de *galactose* et de *mannose*. Ces deux sucres ont d'ailleurs été isolés à l'état pur et cristallisé.

» I. *Hydrolyse de l'albumen.* — Cette hydrolyse se fait à l'autoclave à 110°, à l'aide d'acide sulfurique à 4 pour 100. On la réussit très bien en employant 1^{lit} d'acide dilué pour 235^{gr} environ d'albumen gonflé, correspondant à 100^{gr}-105^{gr} d'albumen sec, et en chauffant pendant une heure et demie. La partie non dissoute, lavée et desséchée, atteint à peine $\frac{1}{8}$ à $\frac{1}{7}$ du produit sec; le liquide sucré accuse, à la liqueur de Fehling, une réduction correspondant à 60-70 de dextrose pour 100 d'albumen sec.

» On neutralise le liquide filtré avec du carbonate de chaux et, après filtration nouvelle, on concentre au bain-marie jusqu'à $\frac{1}{5}$ du liquide primitif. On laisse refroidir, on filtre pour séparer le sulfate de chaux qui s'est déposé et l'on ajoute 3 volumes d'alcool à 95°, ce qui amène la séparation d'un précipité peu abondant et foncé. On filtre, on évapore de nouveau jusqu'à consistance demi-sirupeuse, et l'on reprend à l'ébullition par 3 à 4 parties d'alcool absolu. Il se fait un deuxième précipité, qu'on laisse déposer pendant douze heures. On décante et, au liquide décanté, on ajoute de l'éther dans la proportion de 20^{cc} pour 100^{cc} de liquide alcoolique. On obtient un troisième précipité, qui n'est déposé complètement qu'au bout de deux jours. Ce troisième précipité, peu coloré, est presque entièrement composé de galactose, tandis que le liquide éthéro-alcoolique renferme surtout du mannose. Qu'il y ait beaucoup de mannose dans ce dernier liquide, on peut s'en assurer immédiatement en l'évaporant, en le reprenant par l'eau et en traitant à froid la solution aqueuse par l'acétate de phénylhydrazine : on voit se faire, en quelques minutes, le précipité caractéristique de *mannose-hydrazone*. Le poids de cette hydrazone (lavée et desséchée) atteint jusqu'à 70 pour 100 de l'albumen sec traité.

» II. *Séparation et caractérisation du galactose.* — On traite simplement le dernier précipité obtenu par de l'alcool à 95° bouillant; le galactose se dépose en quelques jours. On le purifie par cristallisation dans l'alcool à 80°. Voici les données qui prouvent que le sucre ainsi obtenu est bien du galactose pur :

» 1. *Détermination de α_D pour le sucre desséché à* 100° ($p = 0,3139$; $v = 15,02$; $l = 2$; $t = 25°$) :

Rotation au bout de trois minutes......... $\alpha = +5°56$
Rotation au bout de huit heures......... $\alpha = +3°30$

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXV, p. 719; 1897.

» A partir de huit heures, la rotation reste constante; d'où il suit que ce sucre possède la multirotation et que, lorsque la rotation est constante,

$$\alpha_D = + \frac{3,30 \times 15,02}{2 \times 0,3139} = + 78°9.$$

» La formule de Meissl pour le galactose, $\alpha_D = + 83,883 + 0,0785 P - 0,209 t$, donne $+ 78,82$ pour une température de 25°.

» Si l'on fait le calcul de α_D pour la première observation $\alpha = + 5°56'$, on trouve 133° et Meissl a trouvé, en observant sitôt après la dissolution, des chiffres compris entre 130° et 140°.

» 2. *Point de fusion du produit sec :* 163°,5 (corrigé : 166°,3). — L'un de nous [1] a trouvé, pour le point de fusion du galactose retiré du sucre de lait, 163°,5 (non corrigé).

» 3. *Production d'acide mucique.* — Deux essais ont été faits simultanément, l'un sur le sucre à examiner, l'autre sur du galactose pur. On a obtenu $1^{gr},45$ d'acide mucique dans le premier essai et $1^{gr},44$ dans le second.

» III. *Séparation et caractérisation du mannose.* — Pour obtenir le mannose, on part de l'hydrazone. Celle-ci doit être lavée, d'abord avec un peu d'eau glacée, puis avec de l'alcool à 95°, ensuite avec de l'alcool absolu et finalement avec de l'éther; après quoi, on la fait sécher dans le vide sulfurique.

» Le mieux est de suivre le procédé Herzfeld (décomposition de l'hydrazone par la benzaldéhyde). C'est ainsi, d'ailleurs, qu'a fait M. Alb. van Ekenstein qui, le premier, a obtenu le mannose à l'état cristallisé.

» Dans une de nos expériences, nous avons opéré sur 47^{gr} d'hydrazone sèche, que nous avons délayés dans 940^{gr} d'eau distillée et traités par 19^{gr} d'aldéhyde benzoïque [2]. Le liquide sucré que l'on obtient est évaporé en consistance sirupeuse; le sirop est lavé à l'éther, amorcé avec une parcelle de mannose cristallisé et placé dans une cloche à dessiccation après avoir été recouvert d'une légère couche d'alcool méthylique.

» La cristallisation commence le jour même; au bout de trois jours le sirop est pris en masse. On délaie dans un peu d'alcool méthylique; on essore rapidement et on lave à l'alcool absolu. Voici les données qui prouvent que le sucre ainsi obtenu est du mannos .

» *Détermination de* α_D, *pour le produit anhydre* ($p = 0,405$; $v = 15,02$; $l = 2$; $t = 25°$) :

Rotation au bout de trois à quatre minutes........	$\alpha = -36'$	ou $-0,60$
Rotation au bout de une heure quarante minutes..	$\alpha = +46'$	ou $+0,766$

---

[1] Em. Bourquelot, *Sur la préparation du galactose* (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 5e série, t. XIII, p. 53; 1886).

[2] Les détails relatifs à ces opérations, ainsi que d'autres sur lesquels nous ne pouvons insister ici, trouveront leur place dans un Mémoire plus étendu qui sera publié dans le *Journal de Pharmacie et de Chimie*.

» A partir de une heure quarante minutes, la rotation reste constante, d'où il suit que ce sucre possède la multirotation et que, quand la rotation est devenue constante,

$$\alpha_D = + \frac{0,766 \times 15,02}{2 \times 0,405} = + 14^\circ 2.$$

» Or, d'après Van Ekenstein, la solution aqueuse de mannose est d'abord lévogyre ($\alpha_D = -13^\circ 6$ au bout de trois minutes), puis devient bientôt dextrogyre et, lorsque la déviation a atteint son maximum, on a $\alpha_D = + 14^\circ 25'$.

» En résumé, le produit d'hydrolyse ménagée de l'albumen de la graine de caroubier renferme du galactose et du mannose. Il semble, d'ailleurs, étant données la facilité avec laquelle ces sucres sont préparés à l'état de pureté et les quantités que l'on en peut obtenir, qu'ils ne sont accompagnés d'aucun autre sucre. Reste à savoir quelle est la nature de la partie qui reste après hydrolyse dans les conditions ci-dessus indiquées, partie qui est vraisemblablement un hydrate de carbone plus résistant que ceux qui ont fourni les sucres précédents. »

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — *Expériences concernant l'état réfractaire au sérum d'anguille. Immunité cytologique.* Note de MM. **L. Camus** et **E. Gley**, présentée par M. Bouchard.

« Nous avons précédemment montré [1] que le hérisson résiste naturellement à d'assez fortes doses de sérum d'anguille; nous avons en même temps donné la preuve, du moins en ce qui concerne une des propriétés les plus importantes de ce sérum toxique, sa propriété globulicide, que cette immunité naturelle ne tient nullement à la présence, dans le sang de cet animal, d'une substance antitoxique (antiglobulicide), mais bien à la résistance spécifique des globules rouges, c'est-à-dire à une organisation cellulaire spéciale. Nous avons qualifié cette immunité de *cytologique*, par opposition à l'immunité acquise, qui est d'ordre *humoral*, résultant de la production d'antitoxine dans l'organisme de l'animal immunisé.

» Nous avons eu, depuis, l'occasion de constater que d'autres animaux sont également pourvus de cette immunité cytologique pour le sérum d'anguille. Nous avons expérimenté sur des Batraciens, la grenouille (*Rana*

---

[1] *Comptes rendus*, t. CXXVI, p. 28, 31 janvier 1898; t. CXXVII, p. 330, 8 août 1898 et *Arch. intern. de Pharmacodynamie*, t. V, p. 247-305; 1898.

temporaria) et le crapaud (*Bufo vulgaris*); sur des Oiseaux, poule et pigeon ([1]); sur des Chéiroptères, *Vespertilio murinus*. Chez tous ces animaux les globules rouges, préalablement séparés du plasma par la force centrifuge, et éprouvés par le procédé que nous avons indiqué (méthode de l'isotonie, procédé de Mosso-Viola), se sont montrés très résistants à l'action du sérum d'anguille; celui-ci, même à la dose de $\frac{1}{100}$, ne fait pas diffuser l'hémoglobine de ces globules. D'autre part, dans aucune de ces espèces, le sérum sanguin n'est pourvu de propriété antiglobulicide. C'est donc bien par eux-mêmes, en vertu de leur organisation ou constitution propre, que les hématies de tous ces animaux, comme celles du hérisson, résistent à l'action dissolvante de l'ichtyotoxine.

» Cette immunité naturelle, d'ordre cytologique, existe, bien entendu, durant la vie entière de l'animal qui en est pourvu.

» Mais il est des animaux qui ne possèdent cette même immunité que pendant une phase de leur existence. Il faudrait donc distinguer une immunité naturelle *permanente* et une immunité naturelle *transitoire* ou *passagère*.

» Dans nos recherches antérieures nous avons vu que le lapin est un animal particulièrement sensible à l'action du sérum d'anguille, puisque ses globules laissent encore diffuser leur matière colorante dans des dilutions de ce sérum à $\frac{1}{10000}$, $\frac{1}{15000}$ et même quelquefois $\frac{1}{20000}$. Or, c'est une chose remarquable que la résistance des globules des lapins nouveau-nés ([2]) à ce pouvoir dissolvant. Nous avons étudié sur de petits lapins de la même portée les variations de cette résistance. Très marquée dans les premiers jours qui suivent la naissance, elle s'atténue à partir du moment où les petits ouvrent les yeux, c'est-à-dire du quinzième au vingtième jour, pour disparaître ensuite définitivement. Mais, à aucun moment, nous n'avons constaté que le sérum de ces animaux fût antiglobulicide. Ici, encore, nous retrouvons donc la distinction profonde qu'il y a lieu, croyons-nous, d'établir entre l'immunité naturelle et l'immunité acquise.

» Incidemment, nous avons eu une autre preuve de cette distinction. Au cours de nos recherches, une lapine, qui avait été immunisée pendant quelque temps, mit bas; sur plusieurs de ses petits nous répétâmes les expériences dont nous venons de parler; les hématies de ces animaux pré-

---

([1]) On peut, à ce propos, se demander si tous les animaux pourvus de globules rouges à noyau n'ont pas une résistance plus grande au sérum de l'anguille.

([2]) Ces globules n'ont pas de noyau.

sentaient bien la résistance habituelle, mais en même temps leur sérum sanguin contenait une petite quantité de substance antiglobulicide, susceptible de neutraliser $\frac{1}{2000}$ de sérum toxique. Les deux sortes d'immunité peuvent donc coexister chez le même animal. »

PHYSIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Recherches expérimentales sur une agglutinine produite par la glande de l'albumen chez l'*Helix pomatia [1]. Note de M. L. Camus, présentée par M. Ch. Bouchard.

« Les expériences rapportées ici sont réalisables avec une solution de glande de l'albumen de l'*Helix* dans l'eau salée physiologique, ou même dans l'eau distillée; mais, pour me placer dans des conditions toujours comparables, je me suis servi, de préférence, de l'extrait aqueux sec de cette glande en solution au $\frac{1}{10}$ dans l'eau distillée. Cet extrait a été obtenu en broyant 2^{gr} de poudre de glande dans 100^{gr} d'eau distillée, et desséchant dans le vide, à la température de laboratoire, le liquide décanté après centrifugation pendant quelques heures.

» La solution de cet extrait est blanchâtre et de réaction acide au tournesol; elle agglutine très rapidement, en général, les globules du sang et du lait. L'alcalinisation par la soude n'empêche pas l'action de cette agglutinine. L'alcool précipite la solution aqueuse; le précipité, rapidement séché et repris par l'eau, donne des solutions dont la propriété agglutinante est encore très marquée. Cette propriété agglutinante de la solution au dixième résiste très bien à l'action de la température de 80° pendant un quart d'heure; la température de 85°, pendant le même temps, l'affaiblit sensiblement et les températures supérieures d'une façon de plus en plus marquée.

» Cette solution d'extrait de glande détermine, à la température du laboratoire, l'agglutination des globules du sang de l'homme et de différents animaux, chien, chat, lapin, cobaye, souris, chauve-souris, hérisson, pigeon, poule. L'expérience peut être faite soit sur le sang en totalité, soit sur les globules isolés, lavés et mis en suspension dans une solution de chlorure de sodium légèrement hyperisotonique.

» Quand on reçoit du sang dans un tube contenant une solution de substance agglutinante, les globules peuvent se tasser rapidement à la partie inférieure du tube et le plasma ne se coaguler que plus tardivement, si la proportion de substance active est assez considérable. Les expériences sur les globules ont été faites avec des solutions composées de une goutte de globules lavés pour 5^{cc} d'eau salée. Sur ces solutions j'ai

---

(1) Travail du laboratoire des Travaux pratiques de Physiologie de la Faculté de Médecine.

fait agir des quantités variables de solution de glande au dixième. Une proportion de $\frac{1}{10}$ de cette dernière solution agglutine très rapidement les globules du sang : en trois ou quatre minutes le phénomène est visible au microscope et en cinq ou six minutes à l'observation directe. Les globules des différentes espèces animales ne sont pas tous agglutinés avec la même rapidité. Il faut, de plus, tenir compte de ce fait qu'une agitation légère du mélange favorise la production du phénomène.

» Les globules du lait sont agglutinés très rapidement au dixième ou au vingtième avec la solution d'agglutinine : le phénomène est visible en une ou deux minutes au microscope et en deux ou trois minutes macroscopiquement. Avec des dilutions plus grandes, l'agglutination se fait plus tardivement. Ici encore l'agitation favorise l'agglutination. Les laits de vache, de chienne, de lapine, de cobaye s'agglutinent très facilement; le lait de femme s'agglutine plus difficilement, il nécessite souvent une assez forte proportion de substance active. Une femme accouchée depuis trois jours m'a fourni un échantillon de lait jaune qui s'agglutinait particulièrement facilement. L'agglutination se produit aussi bien avec un lait acide (acide lactique) qu'avec un lait alcalin (soude), avec un lait frais qu'avec un lait bouilli. Le lait dicalcifié s'agglutine comme le lait naturel. Les globules du lait, isolés par centrifugation, lavés avec la solution physiologique et remis en suspension dans cette même solution, sont rapidement agglutinés par la solution d'agglutinine. L'agglutinine, d'autre part, ne donne pas cette agglutination avec le lactoplasma. Après agglutination des globules du lait, le lactoplasma est coagulé par la présure.

» Le fait de l'agglutination des globules du lait par une agglutinine est, je crois, bien établi par ces expériences; c'est un phénomène analogue à celui de l'agglutination des globules du sang et tout à fait indépendant de la coagulation des substances du milieu ambiant. Le fait très intéressant rapporté par M. Bordet (*Annales de l'Institut de Pasteur*, t. XIII, p. 240; numéro du 25 mars 1899) relève d'un tout autre mécanisme; dans ce cas, en effet, l'agglutination des globules du lait n'a lieu que secondairement par englobement et n'est pas indispensable à la production du phénomène.

» Dès maintenant et sans préjuger de son rôle spécifique possible comme agglutinine dans la fonction de reproduction, nous devons admettre, d'après les quelques expériences rapportées ici, que cette substance est capable d'agglutiner des corps de nature très différente. »

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Transmission intra-utérine de l'immunité vaccinale et du pouvoir antivirulent du sérum.* Note de MM. **Béclère, Chambon, Ménard** et **Coulomb**; présentée par M. Chauveau.

« M. Chauveau a présenté à l'Académie, dans la séance du 26 décembre 1898, au nom de trois d'entre nous et de M. Jousset, une Note « Sur le pouvoir antivirulent du sérum de l'homme et des animaux immunisés contre l'infection vaccinale ou variolique ». Une des conclusions de ce travail était ainsi formulée : « La substance antivirulente peut traverser » le placenta et passer du sang maternel dans le sang du fœtus : ce pas» sage est la condition essentielle de l'immunité congénitale. »

» Nous avons entrepris de nouvelles recherches dans cette voie, à la Maternité de l'Hôpital Saint-Antoine qui nous a été libéralement ouverte par le Chef de service, M. le Dr Bar. Nous avons cherché dans le sang des femmes vaccinées la présence ou l'absence de la substance antivirulente. Nous avons vérifié le passage de cette substance, à travers le placenta, du sang maternel dans le sang fœtal et nous nous sommes efforcés de déterminer les rapports de ce passage avec la transmission de l'immunité vaccinale de la mère au nouveau-né.

» Nos recherches ont porté sur soixante-cinq femmes et soixante-cinq nouveau-nés, dans les conditions suivantes :

» A la naissance de chaque enfant, on recueillit, aussi aseptiquement que possible, d'une part le sang qui provenait de l'utérus maternel, d'autre part le sang qui, après la ligature et la section du cordon ombilical, s'écoulait du bout placentaire. Dans les deux sérums obtenus après la formation du caillot on fit baigner pendant quarante-huit heures deux portions d'un vaccin de virulence éprouvée. Puis les deux échantillons de vaccin ainsi traités furent inoculés à une génisse, par de multiples incisions, sur des régions symétriques de la surface cutanée, en même temps qu'une troisième portion du même vaccin ayant baigné dans la solution saline physiologique. Après sept jours écoulés, l'observation des trois groupes éruptifs produits par ces inoculations fit constater, dans les sérums en question, l'existence ou l'absence d'une action antivirulente sur le vaccin et, quand cette action était manifeste, permit de comparer et de mesurer le pouvoir antivirulent des deux sérums. Soixante-cinq génisses furent employées à cette étude.

» Chaque enfant, le jour de sa naissance ou au plus tard le lendemain, fut inoculé au bras avec du vaccin de virulence éprouvée. Chaque mère fut inoculée en même temps que son enfant et avec le même vaccin. Après sept jours écoulés, les résultats de

l'inoculation vaccinale chez la mère et chez l'enfant furent notés, comparés entre eux et rapprochés des résultats fournis par la recherche du pouvoir antivirulent de leurs deux sérums.

» Aucune des mères, inoculées ainsi le jour ou le lendemain de la délivrance, ne l'était pour la première fois. Toutes avaient été vaccinées antérieurement; elles se partageaient en deux catégories, de nombre à peu près égal, suivant que leur dernière vaccination remontait à une date plus ou moins éloignée, antérieure au début de la grossesse, ou suivant que, par nos soins, elles avaient été revaccinées, depuis un plus ou moins grand nombre de jours, au cours même de la grossesse.

» Ces nouvelles recherches nous ont amenés aux conclusions suivantes :

» 1° L'immunité à l'égard de l'inoculation vaccinale s'observe, chez les enfants nouveau-nés, exclusivement parmi ceux dont la mère possède elle-même cette immunité.

» 2° La transmission intra-utérine de l'immunité vaccinale ne s'observe pas chez toutes les femmes en possession de cette immunité au moment de l'accouchement, mais seulement chez un petit nombre d'entre elles.

» 3° La transmission intra-utérine de l'immunité vaccinale s'observe exclusivement parmi les femmes dont le sang, antivirulent à l'égard du vaccin, a transmis, à travers le placenta, ses propriétés antivirulentes au sang du fœtus.

» 4° La transmission intra-utérine de l'immunité vaccinale peut s'observer parmi les femmes dont le sérum est antivirulent, qu'elles aient été vaccinées pendant ou avant la grossesse, et si éloignée que soit la date de leur dernière vaccination, alors même que celle-ci remonte à la première enfance.

» 5° Par contre, la transmission intra-utérine de l'immunité vaccinale ne s'observe pas chez les femmes dont le sérum n'est pas antivirulent, qu'elles aient été vaccinées avant ou pendant la grossesse, et si rapprochée que soit la date de leur dernière vaccination, alors même que celle-ci ne remonte pas en deçà des dernières semaines de la grossesse.

» 6° Le passage de la substance antivirulente, du sang maternel dans le sang fœtal, à travers le placenta, est donc la condition nécessaire de l'immunité congénitale.

» 7° Cette condition nécessaire n'est cependant pas suffisante : parmi les nouveau-nés dont le sérum se montre antivirulent, il en est qu'on peut inoculer avec succès.

» 8° Chez les nouveau-nés dont le sérum se montre antivirulent, l'énergie plus ou moins grande du pouvoir antivirulent du sérum est un

facteur important du succès ou de l'insuccès des inoculations vaccinales. Toutefois il n'existe pas entre les deux phénomènes des rapports constants. On peut dire seulement que, plus le sérum se montre antivirulent, plus grandes sont les présomptions d'insuccès pour l'inoculation vaccinale. »

ZOOLOGIE. — *Sur la respiration branchiale chez les Diplopodes*. Note de M. M. Causard, présentée par M. Edmond Perrier.

« Au mois de mai 1897, je rencontrai, dans un ruisseau des environs d'Aix-en-Provence, sous des pierres submergées, des Myriapodes appartenant à la famille des *Polydesmidæ*. Rentré chez moi, je déposai ces Myriapodes dans l'eau. Je fus surpris de les voir, au bout de peu de temps, dévaginer la partie terminale de leur tube digestif, qui faisait alors saillie sous forme de deux ampoules transparentes et contiguës l'une à l'autre. Cette espèce, qui vit ordinairement hors de l'eau, a été, ainsi que celles qui m'ont servi plus tard, déterminée par M. Brölemann : c'est le *Brachydesmus superus* Latzel.

» Un changement de résidence me força à interrompre mes recherches, que je pus reprendre l'année suivante aux environs de Laval. L'espèce que j'ai surtout rencontrée ici est le *Polydesmus gallicus* Latzel. Je n'en ai trouvé aucun exemplaire dans l'eau ; mais j'en ai maintenu plusieurs submergés, et j'ai toujours vu les mêmes phénomènes se produire. Mes observations seront exposées avec détails dans un travail qui sera publié ultérieurement.

» Chez les *Polydesmidæ*, le dernier anneau du corps (anneau préanal ou périanal) se prolonge postérieurement en une pointe à sa partie supérieure et circonscrit une ouverture ovale, oblique par rapport à l'axe du corps. Cette ouverture est fermée par trois pièces chitineuses, dont deux (valves anales), placées symétriquement à droite et à gauche, occupent presque tout l'espace, en laissant entre elles une fente longitudinale, l'anus ; la troisième, impaire, recouvre la partie antérieure des précédentes ; c'est l'écaille anale. Lorsque la dévagination se produit, les valves anales s'écartent l'une de l'autre ; leur plus grande dimension, longitudinale au repos, devient transversale ; avec l'écaille anale, elles forment alors une sorte d'anneau supplémentaire interrompu, dont la région dorsale manquerait. Quand on examine au microscope un individu vivant avec son intestin dévaginé, on remarque, à l'intérieur de la double poche ainsi formée, de nombreuses bandelettes musculaires, régulièrement disposées, qui en relient les parois au bord antérieur de l'anneau périanal.

» L'étude anatomique du tube digestif, dévaginé ou non, fournit des résultats très intéressants. L'intestin terminal se divise nettement en deux parties : l'antérieure, la plus grande, a une paroi épaisse, riche en fibres musculaires et formant de nombreux replis : on peut la nommer *rectum;* la postérieure, beaucoup plus courte, vient se terminer en se fixant seulement aux bords des valves et de l'écaille anales : elle constitue une sorte de poche, que l'on peut nommer la *poche rectale,* et qui remplit l'espèce de boîte formée par l'anneau périanal et les valves. Cette poche a une paroi mince, translucide, dépourvue de fibres musculaires, et qui est recouverte intérieurement par une cuticule, comme tout l'intestin terminal. Ces deux régions de l'intestin communiquent entre elles par un orifice étroit, que l'on peut nommer l'*anus interne.* Tandis que le rectum n'est relié aux parois du corps que par un réseau lâche de fines trachées, la région antérieure de la paroi de la poche rectale est reliée par de nombreuses bandelettes musculaires striées, au bord de l'anneau périanal; ce sont elles qui sont visibles par transparence dans l'organe dévaginé.

» Cette disposition spéciale des *Polydesmidæ* n'a, à ma connaissance, jamais été signalée; elle permet de comprendre comment se fait la dévagination. Sous la pression du sang, la paroi de la poche rectale est refoulée à l'extérieur, en déplaçant les valves anales; ses bandelettes musculaires s'étendent; en même temps, le rectum se déplisse et devient rectiligne. Une coupe longitudinale d'un individu à l'état de dévagination le montre nettement. Lors de la défécation, pendant laquelle la dévagination se produit aussi, l'anus interne se trouvant au fond du sillon qui sépare les deux ampoules, les excréments peuvent sortir directement du rectum au dehors; cela nous explique que la poche rectale ne renferme jamais d'excréments. Quand la pression sanguine diminue, les muscles de la poche se contractent; celle-ci rentre, en ramenant les valves dans leur situation primitive.

» Grâce à l'obligeance de M. le professeur E.-L. Bouvier, j'ai pu étudier de grandes formes de *Polydesmidæ* exotiques, non encore déterminées, et j'y ai retrouvé la disposition signalée ci-dessus.

» Quel est donc le rôle de la poche rectale? Quand on examine au microscope un individu vivant, à rectum dévaginé, on aperçoit à travers la mince membrane de cet organe des trachées très fines, abondantes au voisinage de l'extrémité postérieure du rectum, sans avoir une importance extraordinaire. Mais on y voit nettement *un courant dorsal de globules sanguins qui semble sortir de sous la pointe anale, se dirige vers l'arrière, puis se partage en deux courants dont chacun parcourt l'une des ampoules dévaginées, en gagnant la face ventrale.*

» L'organe en question pourrait peut-être, au premier abord, être comparé, au point de vue fonctionnel, aux branches trachéennes des *Ephemeridæ,* des *Perlidæ,* etc.; mais les trachées y sont vraiment trop peu abondantes et ne sont pas appliquées contre la paroi. Les courants sanguins qu'on y observe conduisent, au contraire, à le considérer comme jouant le

rôle d'une véritable *branchie;* des échanges gazeux plus ou moins importants peuvent s'y produire entre le sang et le milieu extérieur.

» De nombreuses expériences m'ont permis de conclure au rôle respiratoire de la poche rectale. Les *Brachydesmus* trouvés sous l'eau l'ont toujours été dans des endroits où le courant était très rapide, et par suite, l'eau très aérée. J'ai pu garder sous l'eau pendant longtemps des *Brachydesmus* et des *Polydesmus,* qui, de temps en temps, dévaginaient leur poche rectale; leur résistance à l'asphyxie était d'autant plus longue que l'eau était plus aérée. De plus, j'ai conservé pendant plusieurs mois des *P. gallicus* dans de la mousse humide; j'ai pu les voir plusieurs fois rester longtemps avec leur poche rectale sortie; cette attitude ne me paraît pouvoir s'expliquer qu'à la condition que ces animaux l'aient utilisée pour leur respiration.

» Quelques Géophilides sont déjà connus pour vivre sous les pierres littorales qui sont submergées à chaque marée. Plateau [1], qui a résumé et discuté les observations faites avant lui sur ce sujet, s'est livré à des expériences sur la submersion des Géophiles; mais ses animaux s'engourdissaient, bien que pouvant rester longtemps vivants. Il n'en est pas de même des *Polydesmidæ* submergés, qui conservent presque intégralement leur agilité, et pendant longtemps. La différence ne peut tenir qu'à ce que les derniers trouvent à oxygéner leur sang aux dépens de l'air dissous dans l'eau, grâce à la fonction spéciale de leur poche rectale, tandis que les premiers sont réduits à vivre aux dépens de l'air renfermé dans leur système trachéen.

» J'ai étendu mes recherches aux familles voisines des *Iulidæ* et des *Glomeridæ.* La disposition anatomique du tube digestif y est exactement la même que chez les *Polydesmidæ.* On y observe une poche rectale, à paroi mince, plus large, et non, comme le dit Plateau [2], « très courte, beaucoup » plus étroite » que le reste de l'intestin. Je n'ai pu saisir sur le fait la dévagination chez les *Glomeris;* mais j'ai vu des *Iulus,* conservés dans la mousse humide, dévaginer à maintes reprises leur tube digestif, et rester en cet état pendant plus ou moins longtemps.

» La poche rectale des Diplopodes, qui n'avait jamais été décrite jusqu'alors, doit donc servir à la respiration branchiale, soit sous l'eau, soit dans l'air humide. On pourrait la regarder comme une disposition ancestrale, rappelant l'origine aquatique des Myriapodes, et l'invoquer pour considérer les Diplopodes comme plus primitifs que les Chilopodes. »

---

(1) F. Plateau, *Les Myriapodes marins et la résistance des Arthropodes à respiration aérienne à la submersion* (*Journal d'Anatomie et de Physiologie,* t. XXVI, 1890).

(2) F. Plateau, *Recherches sur les phénomènes de la digestion et la structure de l'appareil digestif chez les Myriapodes de Belgique* (*Mémoires de l'Académie royale de Belgique,* t. XLII; 1876).

GÉOLOGIE. — *Sur les brèches éogènes du Briançonnais.* Note de M. W. KILIAN, présentée par M. Marcel Bertrand.

« J'ai signalé, il y a quelques mois ([1]), dans le vallon de l'Alpet près du mont Genèvre (Hautes-Alpes) et dans le voisinage immédiat d'un affleurement de micaschistes d'origine éruptive ([2]), l'existence d'une brèche polygénique, contenant les fragments de dolomie mêlés à de nombreux débris de ces mêmes micaschistes. Cette brèche est identique par sa composition à celle que M. Termier a fait connaître dès 1895 ([3]) dans le massif de Prorel-Eychauda, où elle est associée également à des micaschistes et à des roches gneissiformes qui se retrouvent parmi ses éléments. La brèche ou conglomérat de l'Eychauda a été magistralement décrite par M. Termier, dans un travail récent où cet auteur reconnaît, lui aussi, son identité avec la brèche de l'Alpet ([4]).

» Quoique la présence de galets liasiques et jurassiques supérieurs à faciès briançonnais ([5]) parmi les matériaux constitutifs de cette curieuse

---

([1]) *Comptes rendus,* 7 novembre 1898. Voir aussi *Bull. Serv. Carte géol. de France,* n° 69, t. X (1898-99), avril 1899.

([2]) *Comptes rendus,* 7 novembre 1898. Le voisinage des masses éruptives du mont Genèvre et l'analogie de ces micaschistes avec les schistes qui, dans le Haut-Queyras et en Piémont, dérivent de la série des *Pietre verdi,* ainsi que l'apparence de certaines intercalations plus massives, m'ont conduit à considérer ces schistes cristallins comme résultant du laminage de petites masses éruptives. M. Termier a bien voulu procéder à l'examen microscopique de ces roches : les résultats qu'il a obtenus confirment pleinement l'influence qu'ont eue, sur la genèse de ces schistes cristallins, les phénomènes éruptifs.

([3]) *Comptes rendus,* 11 novembre 1895; *Bull. Soc. géol. de France,* 3e série, t. XXIII, p. 572; 1895.

([4]) *Les nappes de recouvrement du Briançonnais* (*Bull. Soc. géol. de France,* 3e série, t. XXVII, p. 62; 1899). Dans ce même travail, M. Termier, après avoir visité avec moi le gisement de l'Alpet, déclare adopter également, pour les schistes cristallins Prorel-Eychauda, l'origine éruptive que j'avais proposée d'admettre pour les micaschistes de l'Alpet, et atteste la liaison intime de ces micaschistes avec les roches vertes des schistes lustrés.

([5]) KILIAN et TERMIER, *Bulletin de la Société géologique de France*, 3e série, t. XXVII, p. 63. — KILIAN, *Compte rendu sommaire des séances de la Société géologique de France,* p. 76; 19 juin 1899.

formation nous ait conduits, M. Termier et moi (¹), à la considérer comme tertiaire, la position qu'elle occupe dans les deux gisements susmentionnés ne donnait aucun renseignement sur son âge précis. La localisation à l'Eychauda et à l'Alpet avait en outre été utilisée par M. Termier (²), avec d'autres arguments, pour établir l'existence, dans le Briançonnais, d'une masse charriée d'origine lointaine (quatrième écaille), solidaire de la zone des schistes lustrés et provenant, comme celle-ci, de l'est.

» J'ai découvert récemment, près de Montdauphin (Hautes-Alpes), un nouveau gisement de cette même brèche, à fragments de dolomie et de micaschistes, dans des conditions qui permettent à la fois de fixer, d'une façon précise, son âge éogène et *d'affirmer qu'elle ne peut être considérée comme uniquement localisée dans le massif de Prorel-Eychauda ou dans le voisinage immédiat de la zone des schistes lustrés (l'Alpet)*.

» L'affleurement nouvellement découvert est situé sur la route stratégique qui relie Montdauphin à la batterie de Cros, sur la rive droite du Guil, et le long de laquelle on relève, à partir d'Eygliers, la succession suivante :

» A. Flysch argilo-schisteux d'un noir brunâtre, légèrement gréseux. — Recouvert partiellement par du Glaciaire.

» B. Calcaire gris moiré, schisteux, avec petites taches foncées (Priabonien).

» C. Calcaire rose amygdalaire (marbre de Guillestre), en gros bancs (*Jurassique supérieur*).

» D. Calcaire gris subcristallin, du type ordinaire des *calcaires triasiques*.

» E. Cargneules englobant des fragments de calcaires et de schistes, avec banc de calcaires dolomitiques.

» F. Flysch argilo-schisteux, d'un noir brunâtre, avec bancs gréseux, identique à la couche A, mais renfermant de petits bancs discontinus d'une *brèche polygénique* formée de fragments de micaschistes et de débris de dolomie brunâtre; cette brèche paraît identique à celle de l'Alpet.

» La couche F, malgré sa position dans la coupe, possède incontestablement tous les caractères du flysch de la région; elle appartient à la portion inférieure de ce terrain qui, dans toute la région, est recouverte par

---

(¹) Termier, *Bulletin de la Société géologique de France,* 3e série, t. XXVII, p. 56. — Kilian, *Comptes rendus des Collaborateurs du Service de la Carte géologique de France,* nº 69, t. X, p. 7; avril 1899, et *Bulletin de la Société géologique de France,* 3e série, t. XXVII, p. 127; 1899.

(²) Termier, *Les nappes de recouvrement du Briançonnais,* p. 68.

les grès d'Annot et doit être considérée comme un faciès latéral du Priabonien supérieur à petites nummulites, et peut-être du Sannoisien inférieur. En continuant à suivre la série offerte par la route de Cros et en descendant vers le Guil par les sentiers, on voit, en effet, cette assise reposer sur la série suivante :

» 7. Schistes calcaires gaufrés, avec intercalations de brèches calcaires (*Nummulitique*);

» 6. Schistes et calcaires rouges du *Jurassique supérieur;*

» 5. Brèche calcaire du type de la *Brèche du Télégraphe* (*Lias*);

» 4. Calcaires triasiques;

» 3. Cargneules;

» 2. Quartzites du *Trias inférieur;*

» 1. Porphyrite en grandes masses.

» La couche F fait donc partie d'une *série normale* d'assises, constituant le substratum sur lequel est venu se déverser le pli anticlinal localement étiré que représentent les assises A, B, C, D, E et qui a été *ensuite ployé en voûte* avec ce même substratum ([1]); elle appartient donc à un pli situé bien *à l'ouest* de celui qui a fourni les nappes de recouvrement de l'Eychauda dont M. Termier fait sa *quatrième écaille,* et se trouve très probablement en continuité souterraine avec le flysch de Guillestre et de l'Embrunais.

» En résumé, les brèches et conglomérats polygéniques à galets cristallins de l'Alpet, de l'Eychauda et des environs de Montdauphin appartiennent à l'éogène (Priabonien ou Sannoisien); elles forment, dans les assises inférieures du flysch, des amas lenticulaires provenant sans doute du démantèlement de reliefs préexistant à la transgression priabonienne et dans lesquels affleuraient des micaschistes d'origine éruptive, comme ceux de l'Alpet, de Villargaudin et du col Tronchet, près de Château-Queyras. Elles sont du même âge et du même ordre que les brèches polygéniques qui se formaient alors en Maurienne et en Tarentaise ([2]), dans le voisinage des massifs cristallins de la première zone alpine, et qui atteignent au sommet de Crève-Tête, près de Moutiers, un si beau développement; elles rappellent aussi les formations analogues du flysch des Alpes suisses. »

([1]) Cette disposition tectonique a été reconnue par M. Haug et par moi et fera l'objet d'une description ultérieure; elle se voit nettement près de Guillestre.

([2]) Kilian et Révil, *Une excursion géologique en Tarentaise,* Chambéry; 1893, et *Compte rendu des Collab. du Serv. Carte géogr. de France;* 1893-94.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur un bathymètre fondé sur l'emploi de cylindres crushers.* Note de MM. **Charbonnier** et **Galy-Aché**, présentée par M. Bouquet de la Grye.

« *Crushers.* — On sait que l'artillerie emploie, pour la détermination des pressions qui se développent dans l'âme des bouches à feu sous l'action des gaz de la poudre, de petits cylindres en cuivre, appelés *crushers*, mesurant 13^{mm} de hauteur sur 8^{mm} de diamètre et sur lesquels la pression des gaz s'exerce par l'intermédiaire d'un piston en acier de section connue.

» Pour passer de l'écrasement final du crusher, mesuré avec un palmer donnant le centième de millimètre, à la pression maximum développée, il est nécessaire d'avoir une Table de tarage. La Table de tarage actuellement réglementaire dans l'artillerie de la marine est la Table dite *manométrique* dressée en 1892 par M. Vieille au moyen d'un manomètre à piston libre imité de celui de M. Amagat.

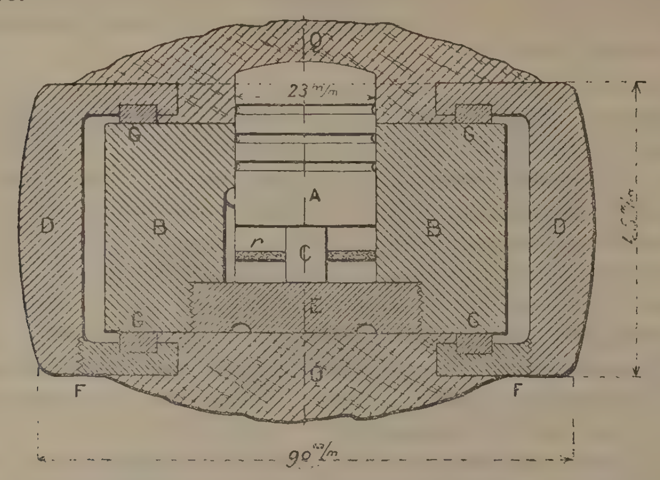
» La méthode suivie pour le tarage consiste à appliquer lentement et progressivement une pression croissante au cylindre crusher. Dans ces conditions, il y a constamment équilibre entre la résistance du crusher et la pression qui lui est appliquée; on dit alors que l'écrasement est statique.

» Le cylindre crusher peut servir à mesurer non seulement la pression des gaz de la poudre, mais encore toutes les hautes pressions se développant statiquement. Ainsi on peut en faire l'application à la mesure de la profondeur des océans.

» *Description du bathymètre.* — L'appareil qu'on peut imaginer dans ce but comprend un corps creux en acier BB, alésé intérieurement, fermé à l'une de ses extrémités par un bouchon fileté E, sur lequel repose le crusher C centré dans l'évidement au moyen d'une rondelle de caoutchouc *r*. Le piston cannelé A est ajusté au $\frac{1}{20}$ de millimètre. Un cylindre de garde DD, n'appuyant sur le corps que par des anneaux obturateurs en cuivre rouge GG, évite l'action des pressions latérales. L'anneau de serrage FF permet le montage de l'appareil. L'obturation est assurée par une couche de mastic de vitrier QQ.

» Ce bathymètre est analogue à un appareil employé dans l'artillerie de la marine pour la mesure des pressions de la poudre.

» Pour pratiquer un sondage au moyen du bathymètre à crushers, il suffit de l'immerger après l'avoir fixé à l'extrémité d'une ligne de sonde ordinaire.



» La descente de l'appareil étant relativement lente, l'écrasement du crusher sous la pression de l'eau est évidemment statique; donc, la Table manométrique permettra de connaître la pression maximum supportée par le crusher et, par suite, la profondeur atteinte.

» *Calcul et précision de l'appareil.* — MM. Sarrau et Vieille ont remarqué que, lorsque le fonctionnement est statique, l'écrasement et la pression sont, dans des limites très étendues, liés approximativement par la formule

$$P = K_0 + K\varepsilon,$$

dans laquelle les unités sont le kilogramme et le millimètre, K_0 et K deux constantes voisines de 500.

» Les cylindres crushers de fabrication courante, employés par l'artillerie de la marine, sont d'une très grande homogénéité. Le manomètre à piston libre permet leur tarage pour des pressions variant de 200 à 4000^{kg} par centimètre carré. Grâce à l'emploi d'une méthode de retournement indiquée par M. Vieille, l'écrasement correspondant à une pression déterminée est connu avec une approximation de $0^{mm},02$.

» Ces données nous permettent de calculer les dimensions à donner à l'appareil, sa précision et sa sensibilité.

» Pour une profondeur déterminée, l'appareil le plus sensible sera celui qui utilisera toute l'étendue de la Table de tarage. On aura donc, en appelant S la section du piston en décimètres carrés, H la profondeur en décimètres, δ le poids en kilogrammes du litre d'eau de mer,

$$SH\delta = 4000^{kg}.$$

» La plus grande profondeur connue des mers ne dépasse pas 10000^m; en admettant, pour plus de simplicité, que δ est constant et égal à 1^{kg}, on trouve

$$S = 0^{dmq},04.$$

» D'après la formule linéaire citée plus haut, on a

$$dH = \frac{K}{S} d\varepsilon.$$

» Faisant $K = 500$, $S = 0^{dmq},04$, $d\varepsilon = 0^{mm},02$, il vient

$$dH = 25^m.$$

» Une profondeur quelconque comprise entre les profondeurs de 500^m et 10000^m, qui correspondent à l'étendue de la Table de tarage, sera donc obtenue à 25^m près.

» Cette précision est, pour des valeurs de H voisines de 10000^m, au moins équivalente à celle qu'on peut obtenir dans la mesure des hautes montagnes.

» Dans le cas où les profondeurs à évaluer sont beaucoup plus faibles, on peut évidemment augmenter la précision de l'appareil en faisant varier convenablement la section du piston.

» Par exemple, si la profondeur limite est de 4000^m, la section du piston sera égale à $0^{dmq},10$, et l'approximation obtenue dans la mesure de la profondeur sera de 10^m.

» On peut d'ailleurs donner aux indications de l'appareil, dont nous avons seulement indiqué le principe, la précision que l'on désire, puisqu'on dispose des trois variables dont elle dépend, c'est-à-dire de la section du piston, des dimensions du crusher et de la nature du métal de ce crusher. »

La séance est levée à 4 heures un quart.

M. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 17 JUILLET 1899.

Association française pour l'Avancement des Sciences. Compte rendu de la 27e session. Nantes, 1898. *Seconde Partie : Notes et Mémoires.* Paris, G. Masson et Cie, 1899; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Grimaux.)

Projet d'établissement d'un système mètre-gramme-jour pour l'unification des mesures physiologiques, par M. J. DE REY-PAILHADE. Toulouse, imp. Lagarde et Sebille, 1899; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'Auteur.)

Société de Géographie de Toulouse. Congrès des Sociétés savantes, tenu à Toulouse du 4 au 8 avril 1899. *Rapport sommaire sur l'Exposition des appareils de mesure du temps et des angles gradues suivant le systéme décimal,* par M. J. DE REY-PAILHADE. Toulouse, imp. Lagarde et Sebille; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'Auteur.)

Centenaire de la Société académique de Nantes et de la Loire-Inférieure, 1798-1898. Nantes, Mellinet et Cie, 1899; 1 fasc. in-8°.

Annales de la Société académique de Nantes et du département de la Loire-Inférieure. Vol. IX de la 7e série, 1898. Nantes, L. Mellinet et Cie, s. d.; 1 vol. in-8°.

Die technischen Hochschulen und ihre wissenschaftlichen Bestrebungen. Rede .... von A. RIEDLER. Berlin, H.-S. Hermann, 1899; 1 fasc. in-4°.

The Yerkes Observatory of the University of Chicago. Bul. 7-11. GEORGE E. HALE. Chicago, 1899; 5 opuscules in-8°.

Planation and dissection of the Ural mountains, par F.-P. GULLIVER. Rochester, 1899; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'Auteur.)

Shoreline topography, by F.-P. GULLIVER. (*Proceedings of the American Acad. of Arts and Sciences.* Vol. XXXIV, n° 8, January 1899.) 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'Auteur.)

Concorsi a premio del R. Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti, proclamati nell' adunanza solenne del 21 *maggio* 1899, s. l. n. d.; 1 fasc. in-8°.

Cambridge University library. Report of the library syndicate, for the year ending December 31, 1898. (From the University Reporter, 1898-99.) Cambridge, 1899; 1 fasc. in-4°.

Magnetical and meteorological observations made at the Government obser-

vatory, Bombay, 1897. *With an appendix*. Bombay, 1898; 1 fasc. in-4°. (Presented, by order of the right honourable the Governor general in Council, India.)

General perturbations of Minerva (93), *by Jupiter, including terms only of the first order with respect to the mass, together with a correction of elements*, by W.-S. EICHELBERGER. (Memoirs of the national Academy of Sciences, vol. VIII, third Memoir.) Washington, 1899; 1 fasc. in-4°.

United States Commission of fish and fisheries. Commissioner's report, 1898. Washington, 1899; 1 vol. in-8°.

Proceedings of the United States national Museum. Vol. XVIII, 1895. Vol. XX. Washington, 1896-98; 2 vol. in-8°.

Annales of the astronomical Observatory of Harvard College. Vol. XXXIX, Part I. *Peruvian meteorology*, 1888-1890; compiled and prepared for publication by SOLON J. BAILEY under the direction of EDWARD-C. PICKERING. Cambridge, 1899; 1 fasc. in-4°.

Anales de la Associacion de ingenieros y arquitectos de Mexico. Tomo VII. Mexico, 1899; 1 vol. in-8°.

Universidad central de España. Memoria del curso de 1897 *a* 98, *y anuario dél de* 1898 *a* 99, *de su distrito universitario*. Madrid, 1899; 1 fasc. in-4°.

La energia electrica. Revista general de electricidad y sus aplicaciones. Director : GUMERSINDO VILLEGAS ORTEGA. Año I, num. 1. Madrid, 1899; 1 fasc. in-4°.

Republica de el Salvador, America Central. Diario official. T. XLVI, num. 110-112, 116, 124. San Salvador, 1899; 5 feuilles pliées in-f°.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 24 JUILLET 1899.

Annélides polychètes de la rade de Brest et de Paimpol, par le baron DE SAINT-JOSEPH. Paris. Masson et Cie, 1899; 1 br. in-8°. (Présenté par M. Milne-Edwards.)

Le port de marée de Gris-Nez et les côtes basses et sablonneuses du littoral français, par C.-J. TACKELS. Paris, la Ligue maritime française, 1899; 1 vol. in-8°. (Hommage de l'Auteur.)

Transmission de l'énergie électrique par un fil et sans fil (*par l'éther*), par EM. GUARINI-FORESIO. Liége, Henri Poncelet, 1899; 2 br. in-8°.

Operiren oder Nichtoperiren bei Krebs-Erkrankungen und andere Zeitgemässe, insbesondere therapeutische Fragen, von Dr SEVERIN ROBINSKI. Berlin, 1898; 1 vol. in-8°.

Recherches sur l'emploi de la Photographie stellaire à la détermination des parallaxes des étoiles fixes, par Oesten Bergstrand. Upsala, 1899; 1 vol. in-8°.

Die deutsche Karl-Ferdinands-Universität, in Prag unter der Regierung seiner Majestät des Kaisers Franz-Josef I. Prag, Josef Koch, 1899; 1 vol. in-8°.

Bihang till kongl. svenska vetenskaps-akademiens handlingard; Tjugufjerde Baudet, afdelning I, II, III et IV. Stockholm, 1899; 4 vol. in-8°.

Prodomus floræ batavæ. Vol. II, parties I et II. Nijmegen, F.-E. Macdonald, 1893; 2 vol. in-8°.

Verslagen en mededeelingen der nederlandsche botanische Vereeniging. 1er deel, 2e et 3e stuk. Nijmegen, H.-C.-A. Thieme, 1897; 2 vol. in-8°.

Flora batava. Afbeelding en Beschrijving der nederlandsche gewassen. Haarlem, de Erven Loosjes, 1898; 11 fasc. in-4° avec planches.

Führer durch die gesammte Calciumcarbid- und Acetylen-Literatur. Bibliographie, von Dr A. Ludwig; herausgegeben von S. Calvary und Cie. Berlin, Verlag von S. Calvary und Cie, 1899; 1 br. in-8°.